Beiträge zur Kenntnis von Substanzen mit leichtbeweglichem Halogen.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der hohen philosophischen Fakultät der Universität Leipzig

vorgelegt von

Friedrich Haun

aus **Zwickau** (Kgr. Sachsen).

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Weida i. Th.
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen
1915.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Paal und Hantzsch.

Leipzig, den 9. März 1915.

Der Procancellar:
Zimmern.

Parallelpublikationen:

Joh. Scheiber und Friedrich Haun, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 47, 3326 (1914).

Joh. Scheiber und Friedrich Haun, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 47, 3335 (1914).

Meinen Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546828_0035

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. C. Paal,

spreche ich für das mir stets erwiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank aus.

Ganz besonders danke ich auch

Herrn Privatdozent Dr. J. Scheiber

für die Anregung zu dieser Arbeit und ihre stete Förderung,

Inhaltsverzeichnis.

Seite

I. Über o-cyanbenzoylierte Diacylmethane 11
1. Allgemeines 11
2. Experimentelles 13
α) Darstellung von o-Cyanbenzoesäure und o-Cyanbenzoylchlorid 13
β) Allgemeine Arbeitsmethode 15
A. Umsetzung mit Natriumacetessigester 15
a) o-Cyanbenzoylacetessigester 16
b) α-Imino-γ-ketohydrinden-β-karbonsäureester . . 18
c) Imino-phtalylacetessigester 23
B. Umsetzung mit Natriumcyanessigester 24
a) o-Cyanbenzoylcyanessigester 24
b) Anhydrid der o-Cyanbenzoesäure 26
C. Umsetzung mit Natriummalonester 27
D. Umsetzung mit Natriumacetylaceton 28
a) Imido-keto-acetylhydrinden 29
b) Di-o-cyanbenzoylacetylaceton 30
E. Umsetzung mit Natriumbenzoylaceton 31
a) o-Cyanbenzoylbenzoylaceton 31

II. Ersatz des Halogens der Halogenylsäureimide durch organische Reste 34
1. Allgemeines 34
2. Experimentelles 37
A. Umsetzungen mit Bromylphtalimid 37
a) Darstellung des Bromylphtalimids 37
b) Umsetzung mit Natriumacetessigester 37
α) Umsetzung in absolutem Äther oder Benzol . 37
β) Umsetzung in Alkohol—Äther 41

Seite

c) Umsetzung mit Natriumcyanessigester 42
α) Umsetzung in absolutem Äther oder Benzol . 42
β) Umsetzung in Alkohol—Äther 43
d) Umsetzung mit Natriummalonester 44
α) Umsetzung in absolutem Benzol 44
β) Umsetzung in Alkohol—Äther 44
e) Umsetzung mit Natriumacetylaceton 46
f) Umsetzung mit Natriumbenzoylaceton 48
B. Umsetzungen mit Bromylsuccinimid 49
a) Darstellung des Bromylsuccinimids 49
b) Umsetzung mit Natriumacetessigester 50
c) Umsetzung mit Natriummalonester 50
d) Umsetzung mit Natriumcyanessigester 51
e) Umsetzung mit Natriumacetylaceton 52
f) Umsetzung mit Natriumbenzoylaceton 53

III. Einwirkung von Dichloriden zweibasischer anhydridbildender Karbonsäuren auf Verbindungen vom Typ des Natriumacetessigesters 56
1. Theoretischer Teil 56
2. Experimenteller Teil 61
A. Umsetzung von d-Campherylchlorid mit Natriumcyanessigester 61
a) Darstellung des Chlorides 61
b) Umsetzung mit Natriumcyanessigester im Mol.-Verhältnis 1 : 2 62
c) Umsetzung mit Natriumcyanessigester im Mol.-Verhältnis 1 : 4 62
B. Umsetzungen von 3-Nitrophtalylchlorid mit Natriumsalzen vom Typ des Acetessigesters 65
a) Darstellung des Chlorides 65
b) Umsetzung mit Natriumacetessigester 66
c) Umsetzung mit Natriumcyanessigester 66
d) Umsetzung mit Natriummalonester 67
C. Umsetzungen von 4-Nitrophtalylchlorid mit Natriumacetessigester und Natriumcyanessigester 67
a) Darstellung des Chlorides 67
b) Umsetzung mit Natriumacetessigester 68
c) Umsetzung mit Natriumcyanessigester 68
d) Kondensation mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid 69
e) Umsetzung mit Anilin 69

Seite

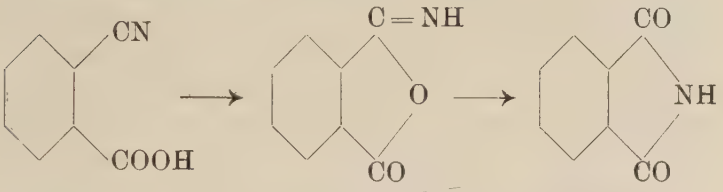
IV. Anhang 71
Versuche zur Darstellung des Dialdehyds der d-Camphersäure 71
1. Allgemeines 71
2. Experimentelles 72
A. Chlorierung von Campheryldianilid und Umsetzung der entstehenden Verbindung mit Anilin 72
a) Darstellung von Campheryldianilid 72
b) Chlorierung von Campheryldianilid 73
c) Darstellung von N-Phenylcamphersäureimid-di-anil 73
B. Verhalten von Campheranil zu Phosphorpentachlorid 74
a) Darstellung von Campheranil 74
b) Campheranil und Phosphorpentachlorid 74
c) Phtalanil und Phosphorpentachlorid 75
d) Phtalimid, Phosphorpentachlorid und Anilin . . 75

Zusammenfassung 76

I. Über o-cyanbenzoylierte Diacylmethane.

1. Allgemeines.

Die o-Cyanbenzoesäure ist durch die Neigung ihres Carboxylwasserstoffatoms, an den Nitrilstickstoff zu wandern, ausgezeichnet[1]. Gemäß dem Schema führt dieses zur Bildung von Isophtalimid, das allerdings nicht beständig ist und sofortige Umwandlung zu Phtalimid erfährt:



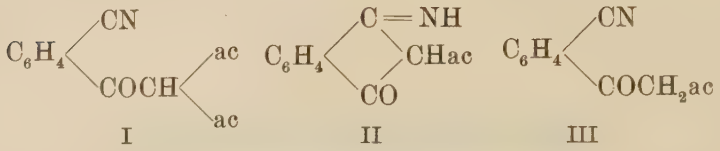
Isophtalimid Phtalimid.

Die Ester der o-Cyanbenzoesäure erleiden die analoge Umwandlung, welche zu den beständigen Alkyliso-phtalimiden führen würde, nicht. Es fragte sich aber, ob nicht andere Derivate der Säure ein analoges Verhalten noch aufweisen möchten. Es ist tatsächlich gelungen, solche Stoffe in den bisher nicht bekannten o-cyanbenzoylierten Diacylmethanen aufzufinden. Setzte man nämlich o-Cyanbenzoylchlorid[2] mit

[1] Kubara, Amer. Chem. Journ. **3**, 26 (1881); V. Auger, Bull. Soc. Chim. Par. [2] **49**, 345 (1880); Ann. chim. phys. [6] **22**, 303 (1891); P. Allendorff, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 2347 (1891); Hoogewerf und van Dorp, Rec. trav. chim. Pays-Bas **11**, 84 (1892). Vgl. auch J. Scheiber, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **45**, 2398 (1912).

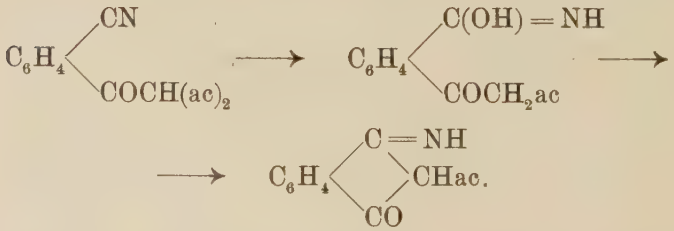
[2] Zu den Untersuchungen hatte Herr R. Scholl, der das Chlorid zuerst darstellte, liebenswürdigerweise seine Zustimmung gegeben.

Stoffen wie Natriumacetessigester usw. um, so resultierten neben dem normalen Produkte I auch Verbindungen II.



I II III

Für die Bildung der letzteren hat sich als Regel ergeben, daß sie stets dann entstanden, wenn eins der Acyle (ac) Acetyl war. Dieses wurde abgespalten, worauf dann die Bildung von II erfolgte. Während die Substanzen I weiße Verbindungen mit den Eigenschaften der Triacylmethane sind, fällt bei den Stoffen II sofort intensive Gelbfärbung auf, welche die Vermutung, daß es sich um Stoffe III handele, sofort hinfällig macht. Es ist außerdem gelungen, die Natur der Substanzen II dadurch einwandfrei aufzuklären, daß sie in die entsprechenden Diketohydrindene übergeführt werden konnten. Es geschah dies einfach durch Erhitzen mit Natronlauge, wobei unter Abspaltung von Ammoniak der Prozeß stattfand. Hinsichtlich der Entstehung der Stoffe II aus solchen der Formel I könnte man annehmen, daß sich folgender Prozeß abspielt:



Das ist indes nicht sehr wahrscheinlich, weil die Reaktion auch unter Feuchtigkeitsausschluß realisiert werden kann. Es dürfte vielmehr zwischen dem Komplex —$COCH(ac)_2$ und der Nitrilgruppe eine ähnliche Valenzbeziehung vorhanden sein, wie sie zwischen Nitril und Carboxylgruppe

der o-Cyanbenzoesäure anzunehmen ist. Ebenso wie nun der Carboxylwasserstoff Neigung zur Wanderung an den Nitrilstickstoff aufweist, mag auch der Wasserstoff der Gruppe —$CH(ac)_2$ hierzu befähigt sein, wobei die Abspaltung von Acyl vielleicht noch einen besonderen Impuls gibt. Jedenfalls legt die beobachtete Reaktion die Annahme nahe, daß die Valenzverhältnisse der o-Cyanbenzoesäure auch in deren Derivaten bis zum gewissen Grade erhalten sind.

Die skizzierten Reaktionen sind mit den Natriumverbindungen des Acetessigesters, Malonesters, Cyanessigesters, Acetylacetons und Benzoylacetons ausgeführt. Normale Produkte der Art I wurden mit Acetessigester, Malonester, Cyanessigester und Benzoylaceton erhalten. Die Stoffe II resultierten nur mit Acetessigester, Benzoylaceton und Acetylaceton. Bei den beiden ersten konnte die Umwandlung von I in II direkt beobachtet werden. o-Cyanbenzoylacetylaceton scheint überhaupt nicht beständig zu sein, denn es entstand bei einem Versuch zu seiner Darstellung aus Di(o-Cyanbenzoyl)-acetylaceton durch Abspaltung von o-Cyanbenzoyl sogleich das Produkt der Art II neben III. Die Umwandlung von I in II wird durch Lösungsmittel wie Alkohol, Äther, Eisessig, ferner durch Alkoholat oder andere Natriumverbindungen bewirkt. In Fällen, wo sie leicht vonstatten geht, hat man es bei der Umsetzung gelegentlich in der Hand, auf Produkt I oder II hinzuarbeiten.

2. Experimentelles.

a) Darstellung von o-Cyanbenzoesäure[1] *und o-Cyanbenzoylchlorid*[2].

50 g Phtalsäureanhydrid wurden mit 150 g Phosphorpentachlorid im Mörser fein zerrieben und 3 Stunden

[1] Hoogewerf und van Dorp, Rec. trav. chim. **11**, 94 (1892).

[2] R. Scholl und W. Neuberger, in Monatshefte für Chemie, Bd. 33, Heft V, Mai 1912.

unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Von abgeschiedenem Anhydrid und Phosphorpentachlorid wurde abfiltriert und bei gewöhnlichem Druck das Phosphoroxychlorid abdestilliert. Das rohe Phtalylchlorid wurde unter lebhaftem Turbinieren in 10—12%iges Ammoniak unter Eiskühlung eingetragen. Höher prozentiges Ammoniak verschlechterte die Ausbeute ganz wesentlich. Nach Filtration der Lösung wurde die entstandene o-Cyanbenzoesäure unter Kühlung mit Schwefelsäure gefällt. Der dicke, weiße Brei wurde abgesaugt, bis zur Staubtrockne erst an der Luft und, fein zerrieben, im Exsikkator getrocknet. Schmp. 180—190° unter Erstarren und abermaligem Schmelzen bei 233°. Ausbeute 80—90% der Theorie. Die Säure wurde mit $1^1/_2$ Gewichtsteilen Phosphorpentachlorid im trocknen Kolben energisch geschüttelt, bis Aufschäumen und Verflüssigung eintrat. Abkühlen beeinflußte die Reaktion ungünstig. Die Masse wurde dann noch 1 Stunde auf 60—70° erwärmt, rasch abgekühlt und vorsichtig mit kleinen Eisstücken versetzt. Nach Zersetzung des Phosphoroxychlorids wurde rasch abgesaugt, kurz mit eiskaltem Wasser ausgewaschen, die noch feuchte Masse auf Ton abgepreßt und längere Zeit im Vakuumexsikkator getrocknet. Dann wurde das Chlorid mit niedrig siedendem Petroläther im Soxleth-Apparat extrahiert. Schmp. 73°. Ausbeute 50—60% der Theorie. Um das Chlorid auf seine Reinheit zu prüfen, wurde der Cl-Gehalt bestimmt.

0,1266 g Substanz gaben 0,1076 g AgCl.

C_8H_4ONCl: Ber. 21,44% Cl
Gef. 21,02% Cl.

Das Chlorid kristallisierte in rein weißen Nadeln, zeigte aber keinen aromatischen Geruch, wie ihn R. Scholl und W. Neuberger beobachtet haben.

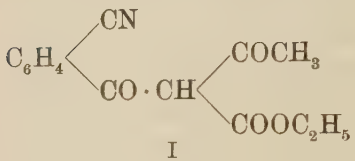
β) Allgemeine Arbeitsmethode.

Die Einführung von o-Cyanbenzoyl in die untersuchten Diacylmethane wurde im allgemeinen in der Weise vorgenommen, daß zu der in absolutem Äther oder Benzol suspendierten Natriumverbindung das Chlorid in möglichst gelöstem Zustande zugegeben wurde. Nach kurzer Zeit machte sich schon der Eintritt der Reaktion bemerkbar, jedoch war dieselbe niemals heftig. Die Natriumverbindung wurde in allen Fällen durch Abwiegen von 1 g feinem Natriumdraht im Suspensionsmittel und Zusatz der berechneten Menge Acetessigester, Malonester usw. hergestellt. Das Chlorid gab man stets erst zwei bis mehrere Tage später hinzu. Das Reaktionsgemisch wurde, sofern nicht anders angegeben, nach mehrtägigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur aufgearbeitet. Dies geschah meist in der Weise, daß die festen Bestandteile abgesaugt und ausgewaschen wurden. Nach Verjagen der anhaftenden Reste des organischen Lösungsmittels wurde dann die Salzmasse in Wasser gelöst, von ungelösten Bestandteilen abfiltriert und die wässrige Lösung unter Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Da das Salz oft hartnäckig das organische Lösungsmittel zurückhielt, mußte durch die wässrige Lösung bisweilen noch ein Luftstrom gesaugt werden; dann machte sich mitunter eine abermalige Filtration nötig. Das organische Lösungsmittel ließ man meist freiwillig abdunsten. Erhitzen der Reaktionsmasse erwies sich in vielen Fällen als unzweckmäßig, während es anderseits die Bildung weiter umgewandelter Produkte förderte.

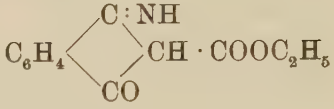
A. Umsetzung von o-Cyanbenzoylchlorid mit Natriumacetessigester.

Zwischen o-Cyanbenzoylchlorid und Natriumacetessigester erfolgte bei Suspension der Komponenten in Äther oder Benzol leichte Umsetzung, die in der Kälte zu dem

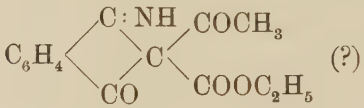
normalen Reaktionsprodukt I neben II, in der Wärme zu den Umwandlungsprodukten II bezw. III führte.



I



II

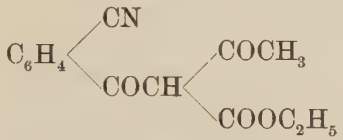


III.

a) o-Cyanbenzoylacetessigester.

Die Gewinnung des o-Cyanbenzoylacetessigesters war folgenderweise möglich. 3,8 g Chlorid wurden nach Lösung in Benzol zu der berechneten Menge Natriumacetessigester in Benzol bei Zimmertemperatur zugefügt und das Reaktionsgemisch unter öfterem Durchschütteln mehrere Tage lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die Mischung färbte sich allmählich tiefrot; auf dem Boden des Kolbens setzte sich eine geleeartige Masse von mehr oder weniger himbeerroter Farbe ab. Von dieser wurde abgegossen; Benzollösung und Rückstand wurden getrennt verarbeitet. Erstere enthielt neben wenig Substanz II lediglich unverbrauchten Acetessigester. Der Rückstand wurde mit Wasser zersetzt, noch vorhandenes Benzol durch Luftstrom entfernt und vom Ungelösten, das sich als Produkt II erwies, abgesaugt. Das Filtrat wurde mit verdünnter Schwefelsäure unter Eiskühlung gefällt und lieferte ein allmählich erstarrendes Öl. Dieses konnte aus schwach erwärmtem Methylalkohol unter vorsichtigem Wasserzusatz bei 0° umkristallisiert werden und stellte schließlich rein weiße Nadeln vom Schmp. 65° dar. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt trat bei ca. 190°

Zersetzung ein. Die Ausbeute war gut. Die Verbindung erwies sich als alkalilöslich und gab mit alkoholischem Eisenchlorid intensive Rotfärbung



0,1433 g Substanz gaben 0,3393 g CO_2 und 0,0646 g H_2O.
0,1656 g „ „ 8,4 ccm N (17°, 750 mm)
0,1516 g „ „ 7,8 ccm N (15°, 749 mm)
0,1727 g „ „ 8,8 ccm N (16°, 750 mm).

$C_{14}H_{13}O_4N$: Ber. C 64,87 H 5,02 N 5,41
Gef. C 64,57 H 5,01 N 5,77 5,93 5,83.

Beim Aufbewahren im Exsikkator zeigte die Substanz keine Veränderung. An der Luft oder im Präparatenglas befindliche Proben wiesen oft bereits nach kurzer Zeit gelbe Nester auf. Zwei ca. 6 Monate im verschlossenen Präparatenglas aufbewahrte Produkte waren vollständig in eine gelbe Substanz übergegangen; nebenher war deutlich der stechende Geruch von Essigsäure zu beobachten. Die Masse wurde zunächst mit Wasser gewaschen, dann aus Alkohol umkristallisiert. Es schieden sich in reichlicher Ausbeute die gelben Kristallschüppchen der bei 242° schmelzenden Substanz II ab. Aus der Mutterlauge war eine weitere Verbindung, insbesondere III, nicht zu isolieren.

Die gleiche Umwandlung wie beim Liegen an der Luft erfuhr das Produkt I auch beim Kochen mit Lösungsmitteln. Deshalb ist z. B. das Umkristallisieren aus Äthylalkohol sehr verlustreich. Dieser Umstand erklärt auch, daß beim Erwärmen des Reaktionsgemisches von o-Cyanbenzoylchlorid und Natriumacetessigester die Ausbeute von o-Cyanbenzoylacetessigester bis zum Verschwinden dieses Stoffes sinkt.

Der Versuch, ein Phenylhydrazon oder Pyrazolon zu erhalten, mißlang. Wahrscheinlich erfolgte bei der sichtlich

eintretenden Reaktion Umwandlung in die gelbe Substanz II, welche zwar mit Phenylhydrazin reagierte, aber Produkte lieferte, die sehr schwer zu fassen und zu reinigen waren (siehe unten).

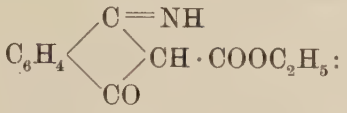
b) α-Imino-γ-ketohydrinden-β-karbonsäureester.

Die Substanz II entstand in leidlicher Ausbeute beim Erhitzen von Chlorid und Natriumacetessigester (Mol.-Verhältnis 1:1 oder 1:2) in Äther. Beim Arbeiten in siedendem Benzol und unter Verwendung von 2 Mol. Natriumacetessigester war die Umsetzung noch vollständiger. Die Komponenten ließ man zunächst bei Zimmertemperatur mehrere Stunden aufeinander wirken, alsdann wurde noch 5—6 Stunden erhitzt. Das Aufarbeiten geschah durch Wasserzusatz und Filtration des in Wasser und dem organischen Solvens unlöslichen Teiles. Dieser stellte das gesuchte Produkt dar, wurde erst auf Ton abgepreßt und dann aus siedendem Äthylalkohol, worin das Produkt schwer löslich war, zweimal umkristallisiert. Gelbe Blättchen vom Schmp. 242°. Aus dem ätherischen, bezw. benzolischen Lösungsmittel resultierten neben Acetessigester noch gleiche Mengen derselben Substanz. Im Wasser waren nachweisbar o-Cyanbenzoesäure und Acetessigester. o-Cyanbenzoylacetessigester fand sich beim Arbeiten nach dieser Methode nicht vor.

Das gelbe Reaktionsprodukt war in allen Solventien nur wenig löslich. Es lieferte nur Andeutung einer Reaktion mit alkoholischem Eisenchlorid, löste sich etwas in Natronlauge und konnte aus dieser Lösung wieder gefällt werden; ein großer Säureüberschuß bedingte jedoch ebenfalls partielle Lösung, sodaß die Substanz amphoteren Charakter besitzt. In konzentrierter Schwefelsäure löste sie sich glatt und kam bei vorsichtigem Fällen unverändert wieder heraus.

Die Zusammensetzung entsprach der Formel $C_{12}H_{11}O_3N$, d. h. sie unterscheidet sich von der des o-Cyanbenzoylacet-

essigesters $C_{14}H_{13}O_4N$ um C_2H_2O, was dem Ersatz einer Acetylgruppe durch ein H-Atom entspricht.



0,1396 g Substanz gaben 0,3376 g CO_2 und 0,0619 g H_2O
0,1516 g „ „ 0,3712 g CO_2 „ 0,0730 g H_2O
0,1384 g „ „ 8,2 ccm N (17°, 740 mm)
0,1884 g „ „ 11,2 ccm N (17°, 745 mm).

$C_{12}H_{11}O_3N$: Ber. C 66,36 H 5,07 N 6,45
Gef. C 65,96 66,78 H 4,96 5,39 N 6,66 6,74.

Molekulargewichtsbestimmung.

Phenol 16,2 g K = 75 kryoskopisch.
0,1802 g gaben $\Delta_I = 0{,}406 = M_I = 206$
0,2684 g „ $\Delta_{II} = 0{,}622 = M_{II} = 209$ Ber. M = 217
0,3412 g „ $\Delta_{III} = 0{,}798 = M_{III} = 198$.

Da die Substanz das einfache Molekulargewicht aufwies, konnte die auffällige Körperfarbe nur durch die oben angegebene Formel II plausibel gemacht werden, derzufolge es sich um ein Diketohydrinden handelt, in welchem ein Keto-Sauerstoff durch die Iminogruppe ersetzt ist. Nach Hantzsch und Gajewski[1] sollen wahre Diketohydrindene farblos sein. Es ist deshalb nicht ausgeschlossen, daß das vorliegende Produkt Enolstruktur hat, die es den Oxyhydrindonen anreiht. Es wäre aber auch möglich, daß Ersatz von

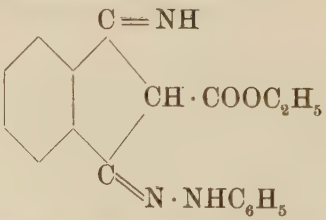
eine farbvertiefende Wirkung ausgeübt hat.

[1] Ann. Chem. **392**, 314 (1912).

Die angenommene Konstitution ergibt sich auch aus dem sonstigen Verhalten des Stoffes. So besitzt er Ketonnatur, denn er reagiert mit

Phenylhydrazin:

Fügt man nämlich zu einer Suspension des Produktes in Eisessig Phenylhydrazin, so findet ein allmähliches Inlösunggehen statt. Auf Wasserzusatz schied sich ein gelbbraunes, amorphes, leicht zur Verharzung neigendes Produkt ab, das sich aus organischen Solventien nicht umkristallisieren ließ und deshalb zur Reinigung wiederholt aus der Eisessiglösung durch Wasser gefällt wurde. Derart behandelt, stellte es ein gelbbraunes Pulver dar. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure war prachtvoll blaugrün, die alkoholische Lösung färbte sich auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid leuchtend karminfarben. In Natronlauge wie in Salzsäure war die Substanz nicht löslich; der Schmelzpunkt ließ sich nicht bestimmen. Es handelte sich vielleicht um ein Phenylhydrazon der Formel



obwohl die Werte für N nicht besonders stimmen. Die Analyse bezieht sich auf zwei Präparate verschiedenen Reinheitsgrades. Möglich ist aber auch, daß ein Gemisch von Diketohydrindenmono- und -diphenylhydrazon vorlag (siehe unten).

0,1542 g Substanz gaben 17,3 ccm N (19°, 746 mm)
0,1028 g „ „ 13,9 ccm N (19°, 740 mm).

$C_{18}H_{17}N_3O_2$: Ber. N 13,68
Gef. N 12,60 15,05.

Die Substanz vom Schmp. 242° wurde auch in Alkohol mit Phenylhydrazin umgesetzt. Dazu ist einige Zeit notwendig. Die Lösung wurde mit wenig Wasser versetzt und von abgeschiedenem Harz abfiltriert. Es entstand Trübung, die sich allmählich zusammenballte und schließlich als dunkle Masse isoliert werden konnte. Weitere Reinigung war unmöglich, der Schmelzpunkt unbestimmbar. Vielleicht ist es ein Gemisch der Substanz obenstehender Formel mit Phenylhydrazonen des Diketohydrindens.

Erhitzen der Substanz vom Schmp. 242° mit Salzsäure von ca. 15%.

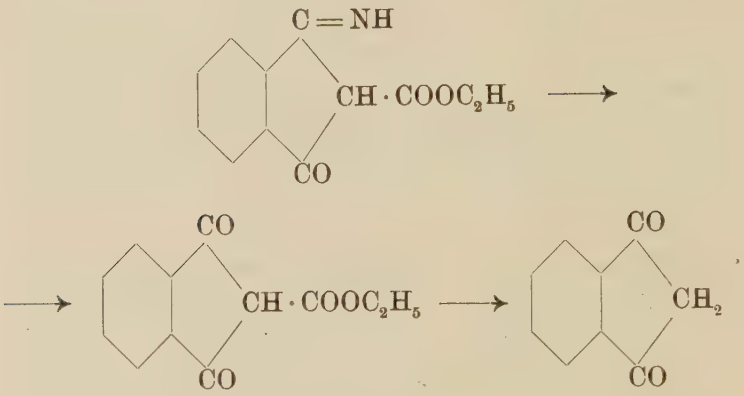
Die Mischung wurde längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei ergab sich eine in braungelben Kriställchen erscheinende Substanz, die sich in Natronlauge mit violettroter Farbe löste. Die Kristalle schmolzen bei 205°, die Substanz war also Anhydrobisdiketohydrinden. Schmelzpunkt nach W. Wislicenus 206—208°. Beim Erhitzen in Eisessig mit p-Toluidin trat die von Liebermann[1] beschriebene Farbstoffbildung (blauer Farbstoff) ein.

Erhitzen der Substanz vom Schmp. 242° mit Natronlauge von 8%.

Es wurde auch mit Natronlauge von 8% längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Nachdem schon in der Kälte teilweise Lösung erfolgt war, löste sich das Produkt beim Erwärmen vollständig unter Ammoniakabspaltung, die sich durch Geruch, Lakmuspapier und Quecksilberoxydulnitratpapier einwandfrei nachweisen ließ. Die Lösung war orangegelb, ähnlich der Kaliumdichromatfarbe. Erwärmt wurde bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung. Beim Zusatz von Salzsäure schieden sich allmählich Kristalle ab, die bei 130° schmolzen: demnach Diketohydrinden. Diese gaben nach vorherigem Kochen mit Wasser beim Erhitzen mit Eisessig und p-Toluidin die Liebermannsche Reaktion

[1] Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 3137 (1897).

auf Anhydrobisdiketohydrinden. Damit ist also folgende Spaltung nachgewiesen:

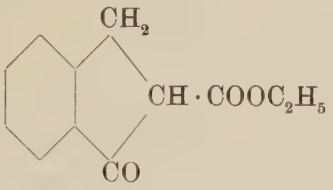


Reduktion mittels Zn und Eisessig.

Versetzte man die Eisessiglösung des Stoffes vom Schmp. 242° bei Wasserbadhitze mit Zinkstaub, so fand allmähliches Verblassen der vorher intensiv gelben Lösungsfarbe statt. Es resultierte schließlich eine wasserhelle Lösung, die nach dem Abgießen vom Zinkrückstand beim Versetzen mit Wasser eine farblose, milchige Trübung abschied, die sich allmählich zu halbfesten Klumpen von weißrötlicher Farbe zusammenballte. Das halbfeste Produkt wurde gesammelt, gewaschen und dann aus wenig heißem Alkohol umkristallisiert, aus dem es allmählich in Form von Kristallen und kristallinischen Ansätzen erhalten wurde. Die weitere Reinigung geschah durch Absaugen, Waschen mit Alkohol und Abpressen auf Ton. Der Schmelzpunkt der neuen Substanz war 144—145°.

Das Reduktionsprodukt war in Salzsäure unlöslich, ebenso in kalter Natronlauge, löste sich jedoch in dieser beim Erwärmen und fiel auf Säurezusatz wieder aus. Mit Eisenchlorid gab es eine schmutzig-dunkelviolette Färbung.

Ferner erwies es sich als frei von Stickstoff und stellte den α-Keto-β-hydrindenkarbonsäureäthylester



dar.

0,1138 g Substanz gaben 0,2926 g CO_2 und 0,0584 g H_2O
0,0978 g „ „ 0,2518 g CO_2 „ 0,0512 g H_2O.

$C_{12}H_{12}O_3$:	Ber.	C 70,58		H 5,88
	Gef.	C 70,12	70,22	H 5,70 5,82.

c) Imino-phtalylacetessigester.

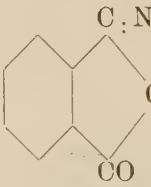
Bei einem Ansatz von o-Cyanbenzoylchlorid mit Natriumacetessigester im Verhältnis 1:2, der in Benzol vorgenommen wurde, hatte sich nach mehrstündigem Kochen ein klebriger Bodensatz gebildet. Dieser wurde für sich mit Wasser behandelt, wobei die Substanz II ungelöst blieb. Aus dem Filtrat erhielt man beim Ansäuern ein Öl, das nicht aus Acetessigester, auch nicht aus der Substanz I bestand, das aber allmählich fest wurde. Durch Umkristallisieren aus verdünntem Äthylalkohol gelangte man zu einem in langen goldgelben Nadeln kristallisierenden Produkt, dessen Schmp. 129° betrug. Die Ausbeute war bei Anwendung von 7,2 g Chlorid etwa 0,5 g.

Das Produkt war in Salzsäure unlöslich, löste sich allmählich in Natronlauge unter Abgabe von Ammoniak und gab mit Eisenchlorid erst nach einiger Zeit eine Farbreaktion. Die Zusammensetzung war die des o-Cyanbenzoylacetessigesters.

0,1236 g Substanz gaben 0,2972 g CO_2 und 0,0568 g H_2O
0,1424 g „ „ 7,0 ccm N (22°, 752 mm)
0,1534 g „ „ 8,0 ccm N (23°, 752 mm).

$C_{14}H_{13}O_4N$: Ber. C 64,87 H 5,02 N 5,41
Gef. C 65,57 H 5,14 N 5,48 5,78.

Weitere Umsetzungen waren nicht möglich, da die Substanz trotz gleicher Versuchsbedingungen nicht wieder zu fassen war. Die gelbe Farbe deutet auf Strukturanalogie mit der Substanz vom Schmp. 242°. Es dürfte sich deshalb um α-Imino-β-acetyl-diketohydrindenkarbonester (Imino-phtalyl-acetessigester) der Formel III handeln.



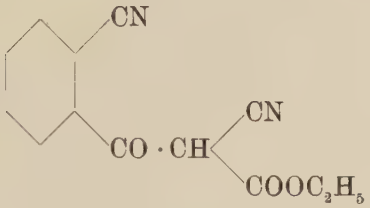
$C(CO \cdot CH_3)COOC_2H_5$ (?)

B. Umsetzung von o-Cyanbenzoylchlorid mit Natriumcyanessigester.

a) o-Cyanbenzoylcyanessigester.

o-Cyanbenzoylchlorid und Natriumcyanessigester setzten sich in Äther oder Benzol miteinander um. Die beste Arbeitsweise war die, daß man die Komponenten im Molverhältnis 1 : 2 anwandte, anfangs bei Zimmertemperatur operierte und zum Schlusse etwa 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmte. Bei sofortiger Anwendung von Wärme fanden Nebenprozesse statt. Die Aufarbeitung geschah wie angegeben. Beim Fällen der wässrigen Lösung erhielt man ein weißes Produkt, das nach dem Umkristallisieren aus Benzol-Ligroin konstant bei 115—116° schmolz. Alkohol war hier als Kristallisationsmittel nicht brauchbar, weil Zersetzung stattfand. Die Ausbeute war gut, 2 g reines

Produkt bei Anwendung von 3,8 g Chlorid. Die Substanz, die sich als der erwartete o-Cyanbenzoylcyanessigester



erwies, zeigte Eisenchloridreaktion.

0,1379 g Substanz gaben 0,3243 g CO_2 und 0,0518 g H_2O
0,1340 g „ „ 0,3133 g CO_2 und 0,0502 g H_2O
0,1478 g „ „ 14,2 ccm N (17°, 755 mm)
0,2000 g „ „ 18,7 ccm N (11°, 762 mm)
0,2000 g „ „ 19,2 ccm N (15°, 760 mm).

$C_{13}H_{10}O_3N_2$:

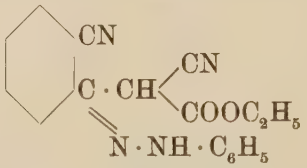
Ber.	C	64,46		H	4,13	N	11,57	
Gef.	C	64,14	63,77	H	4,20	4,19	N	11,01 11,1 11,2.

Das Produkt ist völlig beständig beim Aufbewahren, verhielt sich in dieser Hinsicht also anders als der o-Cyanbenzoylacetessigester. Die Vermutung einer Reaktion der beiden CN-Gruppen oder einer sonstigen Umwandlung des erhaltenen Produktes bestätigte sich nicht.

Umsetzung mit Phenylhydrazin.

o-Cyanbenzoylcyanessigester wurde in Eisessig mit Phenylhydrazin stehen gelassen. Nach 3 Stunden wurde mit Wasser gefällt. Es trat eine amorphe, orangefarbene Abscheidung auf. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes war 70°, nach Kristallisation aus verdünntem Alkohol und Waschen mit Äther stieg er auf 198°. Die gelbbraunen Kristalle lösten sich ohne Färbung in konzentrierter Schwefelsäure, auf Zusatz von Eisenchlorid jedoch färbte sich die Lösung preußisch-blau. Mit Eisenchlorid allein gab die

Substanz keine Färbung, ferner war sie unlöslich in Natronlauge. Es war das Phenylhydrazon



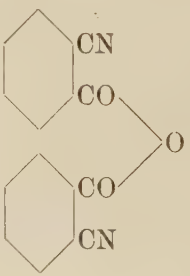
0,1016 g Substanz gaben 0,2574 g CO_2 und 0,0482 g H_2O.
0,1172 g „ „ 17,1 ccm N (17°, 756 mm).

$C_{19}H_{16}O_2N_4$:	Ber.	C	68,67	H	4,81	N 16,87
	Gef.	C	68,95	H	5,31	N 16,76

b) Anhydrid der o-Cyanbenzoesäure.

Bei Ansätzen im Molverhältnis 1 : 1 resultierte weniger von dem o-cyanbenzoyl-cyanessigsauren Äthyl; es entstand aber nebenher eine Substanz, die sich im abfiltrierten Reaktionsrückstand fand und in Wasser nicht löslich war. Die Reinigung erfolgte mit heißem Benzol, aus dem sie in stark glänzenden Blättchen kristallisierte. Der Schmelzpunkt war 181—182°. Die Verbindung löste sich nur wenig in Äther, mit Alkali ging sie allmählich in Lösung; Zusatz von Säure ergab die gelatinöse Fällung der o-Cyanbenzosäure, deren charakterisches Verhalten beim Schmelzen die isolierte und auf Ton abgepreßte Masse auch zeigte.

Aus diesem Verhalten, zusammen mit dem Resultat der Analyse, ergab sich, daß es sich um das bisher unbekannte Anhydrid der o-Cyanbenzoesäure



handelte.

0,1342 g Substanz gaben 0,3381 g CO_2 und 0,0396 g H_2O
0,1330 g „ „ 0,3338 g CO_2 „ 0,0410 g H_2O
0,1014 g „ „ 9,3 ccm N (17°, 740 mm)
0,1540 g „ „ 14,2 ccm N (13,5°, 737 mm).

$C_{16}H_8O_3N_2$:

Ber.	C	69,56		H	2,89	N	10,15
Gef.	C	68,71	68,45	H	3,30	3,45	N 10,31 10,49.

C. Umsetzung von o-Cyanbenzoylchlorid mit Natriummalonester.

Die Umsetzung zwischen den Komponenten wurde im Mol.-Verhältnis 1:1 und 1:2 in Äther und in Benzol versucht. Weder beim Arbeiten bei Zimmertemperatur, noch in der Wärme konnte ein greifbares Ergebnis erzielt werden. Es resultierten lediglich Öle, die eine Eisenchloridreaktion zeigten, also sehr wahrscheinlich den gesuchten o-Cyanbenzoylmalonester enthielten. Dieser selbst konnte auf keine Weise gewonnen werden, selbst nicht nach Abdestillieren des überschüssigen Malonesters bei 4—5 mm, scheinbar deshalb, weil er sehr leicht in die Komponenten wieder zerfällt.

N-Bestimmung des vom Malonester befreiten Öles:
0,2442 g Substanz gaben 6,7 ccm N (19°, 745 mm).
Ber. N 4,84
Gef. N 3,07.
Phtalimid fordert N = 9,93.

In allen Fällen wurde Phtalimid erhalten, dem eine gelbe Substanz so hartnäckig anhaftete, daß sie trotz wiederholter Kristallisation nicht zu entfernen war. Dadurch getäuscht, hatte man die gelbgefärbten Nadeln zunächst für ein Produkt vom Typus II (siehe Acetessigester) gehalten, zumal da der Schmelzpunkt in der Nähe des vermuteten lag (Schmp. 231°). Die Elementaranalyse zeigte indessen,

daß es sich nur um Phtalimid handeln konnte, ferner daß die Menge des begleitenden gelben Körpers äußerst gering war. Es hat aber den Anschein, als ob hier andeutungsweise die Bildung einer Substanz vom Ketohydrindentyp (Produkt vom Schmp. 242°?) stattgefunden hat.

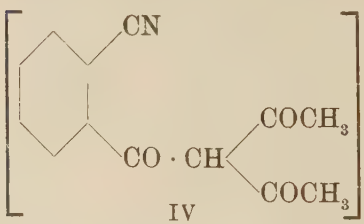
0,1604 g Substanz gaben 0,3782 g CO_2 und 0,0524 g H_2O
0,1548 g „ „ 0,3702 g CO_2 „ 0,0528 g H_2O
0,1477 g „ „ 12,6 ccm N (13°, 757 mm)
0,1260 g „ „ 10,7 ccm N (15°, 755 mm).

$C_8H_5O_2N$: Ber. C 65,30 H 3,40 N 9,52
Gef. C 64,30 65,22 H 3,67 3,82 N 9,97 9,86.

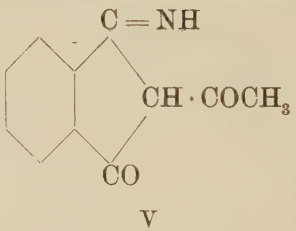
Weitere Versuche, aus dem Öl ein Reaktionsprodukt des vermuteten o-Cyanbenzoylmalonesters mit Phenylhydrazin zu erhalten, scheiterten.

D. Umsetzung von o-Cyanbenzoylchlorid mit Natriumacetylaceton.

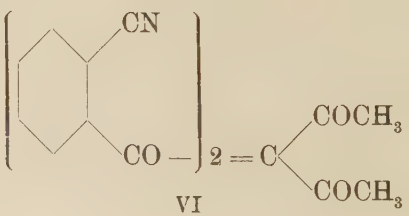
Die Umsetzung führte je nach den Versuchsbedingungen zu zwei verschiedenen Produkten: nämlich Di-o-cyanbenzoylacetylaceton (VI) und Imido-keto-acetylhydrinden (V). Das normale Produkt (IV) konnte nicht nachgewiesen werden.



IV



V



VI

a) Imido-keto-acetylhydrinden (Formel V).

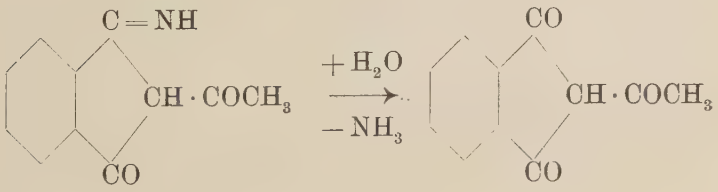
Diese Verbindung V entstand in schlechter Ausbeute beim Erhitzen von o-Cyanbenzoylchlorid mit der doppelten berechneten Menge Natriumacetylaceton in Äther. Beim Kochen in Benzol erhielt man, auch nach vorhergehender längerer Einwirkung der Komponenten bei Zimmertemperatur, nur ölige, dunkel gefärbte Produkte. Auch beim Vermeiden einer Erwärmung besserte sich das Resultat nur zugunsten der Verbindung VI. Beim Arbeiten in Äther erhielt man neben dieser stets die Verbindung V und o-Cyanbenzoesäure. Die Trennung der Substanzen V und VI ist durch Äthylalkohol leicht zu erreichen, da in diesem das Hydrinden sehr schwer löslich ist. Es kristallisierte in gelben Blättchen vom Schmp. 247—248°, die denen der Substanz II sehr ähnlich waren, löste sich in Natronlauge und zeigte schwache Eisenchloridreaktion.

0,1328 g Substanz gaben 0,3416 g CO_2 und 0,0570 g H_2O
0,1674 g „ „ 11,2 ccm N (20°, 750 mm).

$C_{11}H_9O_2N$:	Ber.	C 70,59	H 4,81	N 7,49
	Gef.	C 70,16	H 4,80	N 7,51.

Zur näheren Identifizierung wurde die Substanz mit Natronlauge behandelt. Sie löste sich mit gelber Farbe und zeigte nach einiger Zeit deutliche Ammoniakentwicklung (Geruch, Lackmuspapier). Es wurde bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung erhitzt, dann abgekühlt. Hierbei trat Abscheidung eines schwer löslichen Natriumsalzes ein. Dieses wurde mit Salzsäure zersetzt, die weiße Fällung abfiltriert und getrocknet. Die Substanz hatte den Schmp. 111° und zeigte keine Depression mit Acetyldiketohydrinden.

Der Prozeß ist also so zu formulieren:



b) Di-o-cyanbenzoylacetylaceton (Formel VI).

Diese Verbindung fand sich in reichlicherer Menge beim Arbeiten in Äther, und zwar blieb sie beim Zersetzen der Natriumsalze im Wasser neben der Verbindung V als unlöslicher Anteil zurück. Sie kristallisierte aus verdünntem Alkohol in weißen Nadeln vom Schmp. 139—140°, löste sich allmählich in Natronlauge und zeigte nach längerer Zeit Eisenchloridfärbung.

0,2436 g Substanz gaben 0,6279 g CO_2 und 0,0892 g H_2O
0,1738 g „ „ 11,8 ccm N (16°, 757 mm)
0,1422 g „ „ 9,8 ccm N (17°, 760 mm).

$C_{21}H_{14}O_4N_2$: Ber. C 70,39 H 3,91 N 7,82
Gef. C 70,30 H 4,10 N 7,85 7,96.

Molekulargewichtsbestimmung.

Benzol = 17,2 g K = 26 ebullioskopisch.
0,0819 g Substanz gaben $\Delta_I = 0{,}038°$ entspr. $M_I = 325$
0,1523 g „ „ $\Delta_{II} = 0{,}058°$ „ $M_{II} = 397$
0,2088 g „ „ $\Delta_{III} = 0{,}094°$ „ $M_{III} = 336$.

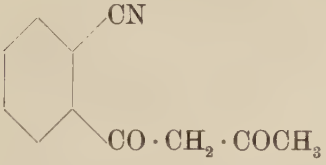
$C_{21}H_{14}O_4N_2$: Ber. M = 358
Gef. (im Mittel) = 352.

Behandlung der Substanz mit Natriumalkoholat.

Die Substanz vom Schmp. 139—140° wurde mit Natriumalkoholat in Alkohol erwärmt. Es trat sofortige Lösung unter intensiver Gelbfärbung und fast sofortige Abscheidung einer in weißen Nadeln erscheinenden Substanz ein, welche das Gefäß als steife Masse erfüllte. Es wurde abgesaugt, mit Alkohol gewaschen, das Salz in Wasser gelöst und mit Säure gefällt. Man erhielt den weißen gallertartigen Niederschlag der o-Cyanbenzoesäure, die sich auch durch ihren Schmelzpunkt bestimmt erkennen ließ.

Das alkoholische Filtrat wurde mit Wasser verdünnt. Auf Zusatz von Säure trat eine ölige Trübung ein, die

beim Stehen in Eiswasser zu Nadeln erstarrte. Nach Absaugen erhielt man durch Umkristallisation aus verdünntem Alkohol lange farblose Nadeln vom Schmp. 85°, die starke Eisenchloridreaktion zeigten. Es handelte sich um o-Cyanbenzoylaceton



0,1400 g Substanz gaben 0,3612 g CO_2 und 0,0622 g H_2O
0,1204 g „ „ 8,1 ccm N (12,5°, 748 mm).

$C_{11}H_9O_2N$:	Ber.	C 70,59	H 4,81	N 7,49
	Gef.	C 70,36	H 4,97	N 7,80.

Aus der stark verdünnten Muttterlauge dieser Substanz schieden sich noch glänzende, gelbgrüne Blättchen ab. Sie hatten gereinigt den Schmp. 248° und zeigten keine Depression mit dem auf anderem Wege erhaltenen Imino-keto-acetylhydrinden.

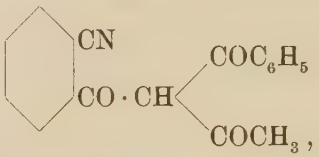
Es war also zwar Abspaltung von o-Cyanbenzoyl eingetreten, außerdem aber war auch Acetyl eliminiert. Da o-Cyanbenzoylaceton keine Neigung zum Übergang in das Imino-keto-acetylhydrinden zeigt, andererseits aber dieses auftritt, so dürfte seine Entstehung auf Umwandlung primär entstandenen o-Cyanbenzoylacetylacetons zurückzuführen sein, das nicht beständig ist, sondern unter Acetylabspaltung sofort umgelagert wird.

E. Umsetzung von o-Cyanbenzoylchlorid mit Natriumbenzoylaceton.

a) o-Cyanbenzoylbenzoylaceton.

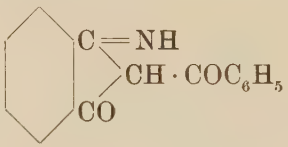
Die Komponeten wurden im Molverhältnis 1 : 2 in Äther unter Erwärmen und in Benzol bei Zimmertemperatur

umgesetzt. Das Resultat war beim Erwärmen besser, die Ausbeute aber überhaupt keine gute. Es entstand neben einer ziemlichen Menge Benzoylaceton in normaler Reaktion o-Cyanbenzoylbenzoylaceton



VII

das sich jedoch leicht in das höher schmelzende α-Imino-γ-keto-β-benzoyl-hydrinden



VIII

umwandelte.

Das Produkt VII fiel beim Ansäuern der alkalischen Lösung als ölige Abscheidung, die beim Stehenlassen in der Kälte und Zusatz von etwas Methylalkohol nur sehr langsam fest wurde. Getrennt wurde Substanz VII von der Substanz VIII durch Lösen in Natronlauge, wobei die Substanz VIII ungelöst blieb; beim Ansäuern der alkalischen Lösung schied sich dann Substanz VII rein ab. Sie hatte den Schmp. 145° und zeigte starke Eisenchloridreaktion.

0,1138 g Substanz gaben 0,3106 g CO_2 und 0,0488 g H_2O.

$C_{18}H_{13}O_3N$:	Ber.	C 74,23	H 4,47
	Gef.	C 74,43	H 4,76.

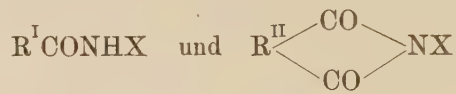
Die Substanz VIII zeigte den Schmp. 237°, reagierte nur schwach mit Eisenchlorid, spaltete beim Erwärmen mit Natronlauge Ammoniak ab und schmolz mit dem Produkt V der Acetylacetonumsetzung unter Depression. Schmp. ca. 200°. Analysen der Substanz VIII waren infolge Substanzmangels

zur Reindarstellung nicht möglich. Jedoch erhielt man aus der bis zum Aufhören einer Ammoniakentwicklung erhitzten alkalischen Lösung beim Ansäuern eine bei 108° schmelzende Substanz, die sich als Benzoyl-diketohydrinden erwies, wodurch sich die Verbindung im Verein mit ihrem sonstigen Verhalten den beschriebenen anderen Imino-keto-hydrindenen anreihte.

II. Ersatz des Halogens der Halogenylsäureimide durch organische Reste.

1. Allgemeines.

Systematische Versuche zum Ersatz des Halogens der Halogenylsäureamide und -imide



durch organische Reste liegen bisher nicht vor. Lediglich Bender[1] und Th. Seliwanow[2] berichten kurz und ohne Versuchsangabe, daß derartige Reaktionen nicht gelungen seien. Später hat dann noch Ch. Mauguin[3] die Einwirkung von Malonester auf Natriumbromacetamid beschrieben, aber keine weitere Durchforschung des Gebietes daran angeschlossen.

Es erschien deshalb von Interesse, neue Untersuchungen der angedeuteten Art auszuführen, da im Falle des Gelingens Stoffe zu erwarten waren, welche durch Abspaltung des Säurerestes bisher nicht zugängliche Aminoderivate verhießen. Solche Versuche haben tatsächlich den gewünschten Erfolg gehabt.

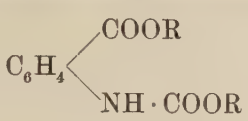
Als Halogenylimide wurden die leicht zugänglichen Bromyle des Phtalimids und des Succinimids benutzt. Von

[1] Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 2274 (1886).

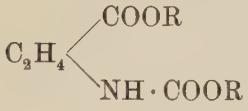
[2] Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 3617 (1892).

[3] Compt. rend. **149**, 790 (1909); Ann. Chim. Phys. [8] **22**, 297 (1911).

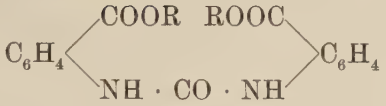
beiden ist bekannt, daß sie mit alkoholischem Natrium die aus den entsprechenden Isocyansäureestern resultierenden Umwandlungsprodukte liefern[1], nämlich die Ester



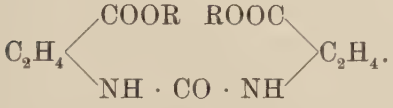
bezw.



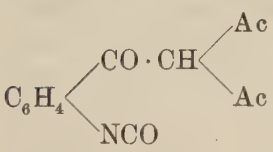
und die Harnstoffe



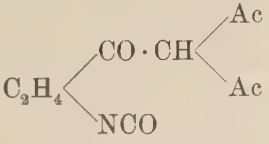
bezw.



Es war damit zu rechnen, daß Verbindungen wie Natriumacetessigester zu ähnlichen Umsetzungen Veranlassung geben würden. Alsdann wären Isocyanate vom Typ



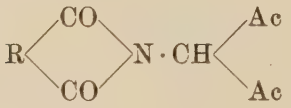
bezw.



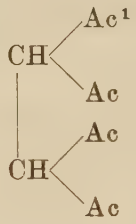
zu erwarten gewesen, die sich mit weiteren Mengen der Methylenverbindung umsetzen oder irgendwie weiter verändern

[1] Für Bromylsuccinimid: Lengfeld und Stieglitz, Ann. Chem. Journ. **15**, 215, 504 (1893); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 788, 935 (1893); S. E. Swartz, Am. Chem. Journ. **19**, 295 (1897). Für Bromylphtalimid: Bredt und Hof, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 24 (1900).

konnten. Bei Einwirkung der Bromylimide auf Natriumacetessigester usw. in absolutem Äther oder Benzol und selbst in Äther-Alkohol konnte indes niemals ein Anzeichen für den Eintritt solcher Reaktionen gewonnen werden. Selbst nicht einmal die mit Alkoholat zu erwartenden Stoffe traten auf. Es entstanden vielmehr stets für sich allein oder nebeneinander die erwarteten normalen Produkte I oder die symmetrischen Tetraacyläthane II



I



II

Welcher Reaktionsverlauf überwiegt, scheint von der Natur des mit dem Methylen verbundenen Acyls abhängig zu sein, derart, daß Carbäthoxyl die Bildung von Verbindungen II, Acetyl und Benzoyl aber die Bildung von Stoffen I begünstigen. Cyan ähnelt dem Carbäthoxyl, hindert aber außerdem beide Reaktionen sehr erheblich. Daß in den Produkten I tatsächlich die gesuchten Verbindungen vorlagen, ergab sich aus ihrer Spaltbarkeit in Phtalsäure, bezw. Bernsteinsäure und ein Aminoderivat, von denen Amidoacetylaceton und Amidobenzoylaceton bislang nicht bekannt gewesen sind.

Die skizzierten Befunde zeigen also, daß der Ersatz des Halogens der Halogenylimide durch organische Reste unter geeigneten Bedingungen möglich ist. Dadurch reiht sich die Reaktion den von Gabriel angegebenen Methoden der Amidierung mittels Phtalimidnatriums bezw. Phtalimido-

---

[1] Ac = negative Gruppe: $-COOC_2H_5$; $-CO \cdot CH_3$; $-CO \cdot C_6H_5$ und $-CN$.

fettsäurechloriden an. Wie weit das neue Verfahren brauchbar ist, würde allerdings erst durch umfassendere Versuche als die vorliegenden festgestellt werden können.

2. Experimentelles.

A. Umsetzungen mit Bromylphtalimid.

a) Darstellung des Bromylphtalimids[1].

20 g Phtalimid wurden mit 6,4 g festem Natriumhydroxyd in 210 ccm Wasser, das auf ca. 0° abgekühlt war, in Lösung gebracht und diese Lösung in ein eiskalt gehaltenes Gemisch von 21,7 g = 7 ccm Brom und 500 ccm Wasser unter gutem Umrühren einlaufen gelassen. Das sich sofort als dicker weißer Niederschlag abscheidende Bromylphtalimid wurde scharf abgesaugt, mit Eiswasser gut ausgewaschen und auf Tontellern getrocknet. Aus Benzol kristallisierte es in schönen Nadeln, die über 186° weich wurden und bei 206—207° völlig schmolzen.

Zu den Umsetzungen wurde nicht umkristallisiertes, aber absolut trockenes Bromylphtalimid verwandt.

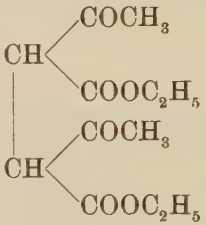
b) Bromylphtalimid und Natriumacetessigester.

a) Umsetzung in absolutem Benzol oder Äther.

5 g Bromylphtalimid wurden zu einer Suspension von 6,8 g Natriumacetessigester (= 2 Mol) in Benzol oder Äther gefügt und dann bei Zimmertemperatur etwa eine Stunde lang geschüttelt. Nach längerem Stehen wurde noch kurze Zeit erwärmt. Beim Zusatz von Wasser ging fast alles in Lösung. Die Benzol- bezw. Ätherschicht wurde abgetrennt, das Lösungsmittel vorsichtig abgedunstet. Es hinterblieben Kristalle, die bei ca. 80° schmolzen und durch Umkristallisieren aus verdünntem Methylalkohol gereinigt wurden. Sie stellten glänzende Blättchen dar, gaben erst eine allmählich ein-

[1] Centr. (D. R. P.) 1905, II, 180; J. Bredt und Hof, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 24 (1900).

setzende Färbung mit Eisenchlorid und erwiesen sich als Diacetbernsteinsäureester



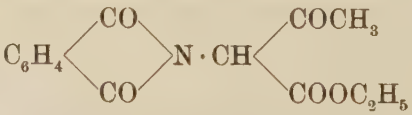
Schmp. 88—89°. Die Ausbeute an diesem war nur gering.

Die wässrige Schicht gab beim Ansäuern eine ölige Abscheidung, die beim Stehen in Eiswasser allmählich erstarrte. Zur Reinigung wurde das feste Produkt unter geringer Erwärmung in wenig Methylalkohol gelöst und dann unter Eiskühlung durch tropfenweisen Zusatz von Wasser gefällt. Derart erhielt man kleine weiße Nadeln vom Schmp. 94°. Die Ausbeute betrug etwa 2 g.

Außerdem wurde stets eine mehr oder weniger große Menge Phtalimid aufgefunden. Zum Gelingen der Reaktion ist die Anwendung vollkommen trockener Reagentien durchaus erforderlich.

Die Substanz vom Schmp. 94° zeigte eine schöne Eisenchloridfärbung, löste sich in Natronlauge und war daraus durch Säuren wieder fällbar. Sie stellte den gesuchten

α-Phtalimidoacetessigester



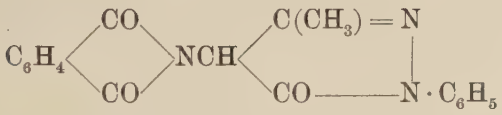
dar.

0,1340 g Substanz gaben 0,2968 g CO_2 und 0,0572 g H_2O
0,1158 g „ „ 0,2540 g CO_2 und 0,0516 g H_2O
0,1490 g „ „ 7,2 ccm N (17°, 752 mm)
0,1402 g „ „ 6,9 ccm N (22°, 759 mm).

$C_{14}H_{13}O_5N$: Ber. C 61,09 H 4,73 N 5,09
Gef. C 60,42 60,68 H 4,78 4,95 N 5,52 5,54.

Mit Phenylhydrazin reagierte der neue Ester in Eisessig unter Bildung zweier Produkte. Das eine schied sich beim Stehenlassen der Komponenten allmählich in schönen glänzenden Kriställchen ab, war schwach gelbstichig und schwer löslich in Alkohol. Es erwies sich als alkalilöslich, gab aber weder in alkoholischer Lösung noch in konzentrierter Schwefelsäure eine Färbung mit Eisenchlorid. Aus der alkalischen Lösung wurde die Substanz durch Säuren erst allmählich abgeschieden und erschien dann in langen Kristallen. Der Schmelzpunkt vor und nach der Behandlung mit Alkali war 270°. Es lag der Analyse zufolge das

Pyrazolon



vor.

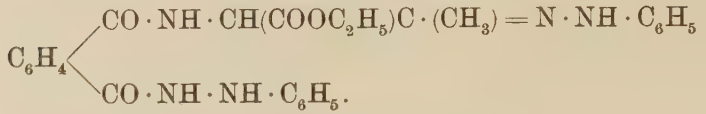
0,1098 g Substanz gaben 0,2708 g CO_2 und 0,0462 g H_2O
0,1376 g „ „ 16,0 ccm N (19°, 750 mm)
0,1452 g „ „ 17,6 ccm N (19°, 750 mm).

$C_{18}H_{13}O_3N_3$: Ber. C 67,71 H 4,08 N 13,16
Gef. C 67,26 H 4,67 N 13,12 13,68.

Das andere Produkt fiel aus der Eisessigmutterlauge beim Zusatz von viel Wasser. Es wurde in wenig Alkohol kalt gelöst und dann durch vorsichtiges Verdünnen mit Wasser wieder abgeschieden. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Behandlung stellte die Substanz orangerote Nadeln dar, löste sich ebenfalls in Natronlauge und konnte durch Säure wieder abgeschieden werden. Alkoholisches Eisenchlorid erzeugte keine Färbung, in konzentrierter Schwefelsäure ergab Zusatz von Eisenchlorid eine Braunfärbung. Der Schmelzpunkt lag über 250°, wobei Zersetzung stattfand.

Es handelte sich, soweit die erhaltene geringe Menge eine Untersuchung zuließ, anscheinend um das

Phenylhydrazid-phenylhydrazon

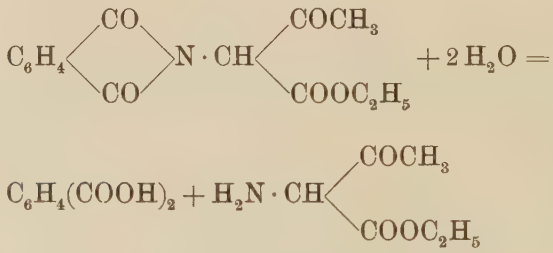


$$C_6H_4\begin{cases}CO\cdot NH\cdot CH(COOC_2H_5)C\cdot(CH_3)=N\cdot NH\cdot C_6H_5\\ CO\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5.\end{cases}$$

0,1378 g Substanz gaben 17,7 ccm N (17°, 750 mm).

$C_{26}H_{27}O_4N_5$: Ber. N 14,80
Gef. N 14,63.

Beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure spaltete sich der Phlaliminoacetessigester gemäß



$$C_6H_4\begin{cases}CO\\ CO\end{cases}N\cdot CH\begin{cases}COCH_3\\ COOC_2H_5\end{cases}+2H_2O=$$

$$=C_6H_4(COOH)_2+H_2N\cdot CH\begin{cases}COCH_3\\ COOC_2H_5\end{cases}$$

in Phtalsäure und Amidoacetessigester.

Beim Erkalten der salzsauren Flüssigkeit schied sich die Phtalsäure ab und ließ sich leicht als solche identifizieren. Die salzsaure Mutterlauge reduzierte sehr stark[1]. Sie wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und dann mit Quecksilberchlorid oxydiert. Beim Durchleiten eines Dampfstromes entwich Dimethylpyrazin, das im Destillat mit Quecksilbersalz abgeschieden wurde.

[1] Vgl. S. Gabriel und Th. Posner, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 1141 (1894).

β) Bromylphtalimid und Natriumacetessigester in Alkohol-Äther.

Zu einer Suspension von 11,5 g Bromylphtalimid in 200 ccm absolutem Äther wurden bei 0° unter Turbinieren innerhalb 10 Minuten 7,5 g Natriumacetessigester, gelöst in 50 ccm absolutem Alkohol und 15 g Acetessigester, zugefügt, dann noch 1 Stunde lang turbiniert, hierauf 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Es hatte sich ein weißer Bodensatz gebildet, der aus Phtalimid (ca. 2 g) und Bromnatrium bestand. Die abfiltrierte, gelbgefärbte, alkoholisch-ätherische Lösung wurde eingedunstet, der mit Kristallen durchsetzte Rückstand mit Wasser (Entfernung von Acetessigester!) gewaschen (A) und die Kristallmasse auf Ton abgepreßt. Beim folgenden Extrahieren mit Äther blieben ca. 1,5 g Phtalimid ungelöst. Der Äther hinterließ beim Verdunsten 4 g einer in Nadeln kristallisierenden Verbindung, die unscharf bei 60—75° schmolz und starke Eisenchloridreaktion gab.

Die Waschflüssigkeit A wurde mit Salzsäure angesäuert. Es trat weiße Trübung und allmähliche Abscheidung von Krisistallen ein. Die Menge betrug 2 g und war dasselbe Gemisch, wie das aus der ätherischen Lösung erhaltene. Die Abscheidungen wurden vereinigt und aus Alkohol umkristallisiert. Man erhielt 3 g Phtaliminoacetessigester, der bei 94° schmolz, Eisenchloridfärbung und keine Depression mit dem auf anderem Wege erhaltenen gab. Die Mutterlauge lieferte noch ca. 1,5 g eines Präparates, das unscharf gegen 70° schmolz, aber erst über 85° klar wurde. Es gab nach Umlösen aus Eisessig und Wasser keine Depression mit Diacetbernsteinsäureester, dürfte deshalb ein Gemisch dieses Esters mit Phtaliminoacetessigester gewesen sein.

Eine in Eisessig mit Phenylhydrazin versetzte Probe lieferte eine weiße, in Äther-Alkohol schwer lösliche Substanz. Diese zeigte keine Reaktion mit Schwefelsäure und Eisenchlorid, ebensowenig mit alkoholischem Eisen-

chlorid und war unlöslich in Natronlauge. Der Schmelzpunkt war 194°. Es handelte sich wahrscheinlich um Diacetbernsteinsäureester-bis-phenylhydrazon[1]. Die Umsetzungsprodukte von Bromylphtalimid mit Natriumalkoholat[2] waren nicht entstanden.

c) Bromylphtalimid und Natriumcyanessigester.

a) Umsetzung in absolutem Benzol oder Äther.

Die Komponenten wurden im Mol.-Verhältnis 1 : 2 (5 g Bromylphtalimid, 1 g Natrium, 5 g Cyanessigester), wie bei der Reaktion zwischen Bromylphtalimid und Natriumacetessigester beschrieben, in absolutem Benzol umgesetzt. Ein Erwärmen wurde nicht vorgenommen, da dies anscheinend ungünstig wirkte. Nach längerem Stehen wurde abgesaugt und der Rückstand (9,5 g) mit Wasser behandelt, worin er sich bis auf geringe Mengen Phtalimid löste. Beim Ansäuern fiel zuerst reichlich Phtalimid, später kristallisierte eine kleine Menge einer eigenartig riechenden Substanz aus, die gelbliche Nadeln vom Schmp. 73° bildete (s. unten B, d).

Die filtrierte Benzollösung wurde eingedunstet. Sie hinterließ weiße Kristalle einer nach Reinigung aus verdünntem Alkohol bei 120—121° schmelzenden Substanz, die als

Dicyanbernsteinsäureester

$(CN) \cdot CH(COOC_2H_5) \cdot CH(CN)(COOC_2H_5)$

erkannt wurde[3]. Die Ausbeute war mäßig.

0,1498 g Substanz gaben 16,5 ccm N (22° und 754 mm).

$C_{10}H_{12}O_4N_2$: Ber. N 12,50
Gef. N 12,31.

---

[1] L. Knorr, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 2058 (1884).

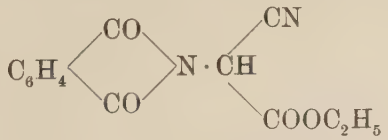
[2] Vgl. J. Bredt und Hof, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 24 (1900).

[3] P. Engler und Jul. Meyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 2487 (1905), fanden Fp. 118°; J. F. Thorpe und W. J. Young, Journ. Chem. Soc. **77**, 937 (1900); Chem. Centr. 1900, II, 39, hingegen geben Fp. 120° an.

Weitere Produkte waren nicht entstanden. Auch bei der Umsetzung in absolutem Äther konnte der gewünschte Phtalimidocyanessigester nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

β) Bromylphtalimid und Natriumcyanessigester in Alkohol-Äther.

In eine Suspension von 8 g Bromylphtalimid in 200 ccm absolutem Äther ließ man unter Turbinieren bei 0° eine Lösung von 0,8 g Natrium in 50 g absolutem Alkohol und 12 g (= 3 Mol) Cyanessigester binnen 10 Minuten einlaufen. Dann wurde noch eine Stunde gerührt, die gelbgefärbte Mischung mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt und dann von ungelösten Resten abfiltriert. Die ätherisch-alkoholische Schicht wurde eingedunstet, der Rückstand mit Äther extrahiert und von ungelöstem Phtalimid abfiltriert. Auch die wässrige Lösung schied beim Ansäuern Phtalimid ab, sodaß schließlich insgesamt 4 g zurückerhalten wurden. Die ätherische Lösung wurde vom Äther befreit und der überschüssige Cyanessigester im Vakuum bei 5 mm abdestilliert. Der geringe Rückstand erstarrte nach Verreiben mit Alkohol und konnte in Form weißer Nadeln vom Schmp. 118° erhalten werden. Mit Dicyanbernsteinsäureester, der bei 121° schmilzt und in Blättchen kristallisiert, gab die Substanz starke Depression. Es lag deshalb wahrscheinlich der gesuchte Phtalimidocyanessigester



vor. Er gab keine Eisenchloridfärbung; weitere Untersuchungen waren aber der schlechten Ausbeute wegen nicht möglich.

0,1228 g Substanz gaben 0,2582 g CO_2 und 0,0473 g H_2O.

$C_{13}H_{16}O_4N_2$: Ber. C 60,46 H 3,88
Gef. C 57,34 H 4,28

Ein Variieren der Mengenverhältnisse und ein Arbeiten bei —15° führten zu keinem besseren Ergebnis.

d) Bromylphtalimid und Natriummalonester.

α) Umsetzung in absolutem Benzol.

Die Reaktion zwischen Bromylphtalimid und Natriummalonester vollzog sich in Benzol bei Zimmertemperatur glatt und lieferte lediglich Phtalimid und in fast der berechneten Menge

Äthantetrakarbonsäureäthylester
$(C_2H_5OOC)_2CH \cdot CH(COOC_2H_5)_2$,

der in langen Nadeln vom Schmp. 77° erhalten wurde. Da Phtalimidomalonester nach S. P. L. Sörensen[1] bei 74° schmelzen soll, wurde das Produkt auf seine Reinheit untersucht.

0,2000 g Substanz gaben 0,3854 g CO_2 und 0,1257 g H_2O
0,1564 g „ „ 0,3020 g CO_2 „ 0,1017 g H_2O.

$C_{14}H_{22}O_8$: Ber. C 52,83 H 6,92
Gef. C 52,55 52,76 H 7,03 7,27.

Stickstoff ließ sich nicht nachweisen.

β) Bromylphtalimid und Natriummalonester in Äther-Alkohol.

8 g Bromylphtalimid wurden in 150 ccm absolutem Äther suspendiert und wie vorher 0,8 g Natrium in 50 ccm absolutem Alkohol und 15 g (= 3 Mol) Malonester bei 0°

[1] Chem. Centr. 1903, II, 33.

unter Turbinieren innerhalb 10 Minuten zufließen gelassen. Es wurde noch 1 Stunde gerührt und dann bis zum nächsten Tage stehen gelassen. Die äußeren Erscheinungen waren die gleichen wie beim Versuch mit Acetessigester. Das Alkohol-Äthergemisch wurde abgedunstet und der Rückstand mit Wasser und Salzsäure versetzt. Man erhielt so neben 4 g Phtalimid (= 78% der Theorie) ein Öl, das im Vakuum (4—5 mm) vom Malonester befreit wurde. Der Rückstand erstarrte, wurde auf Ton abgepreßt und lieferte nun weiße Nädelchen, die sich spielend in Alkohol und Äther, nicht in Petroläther lösten. Der Schmelzpunkt war 48—49°, die Ausbeute an Rohprodukt betrug 3,15 g. Eisenchlorid gab deutliche Rotfärbung, jedoch nicht so intensiv wie beim Phtalimidoacetessigester; Natronlauge löste allmählich. Die Substanz wurde aus Äther durch Petroläther gefällt und erschien dabei in zu Büscheln vereinigten glänzenden Nadeln vom Schmp. 74°. Dazwischen lagen die langen charakteristischen Nadeln des bei 77° schmelzenden Äthantetrakarbonsäureesters. Ein Gemisch beider schmolz bei ca. 60°. Es handelt sich also um einen durch diesen Ester verunreinigten Phtalimidomalonester. Die Reinigung war wegen der ähnlichen Löslichkeitsverhältnisse nicht völlig möglich. Am besten ließ sie sich noch durch Auslesen durchführen. Natronlauge war nicht brauchbar, allenfalls noch Chloroform, das den Äthantetrakarbonsäureester schwerer, oder Alkohol, der diesen Ester leichter löst. Die Reinigung des Phtaliminomalonesters ist natürlich sehr verlustreich. (Erhalten ca. 1,5 g.)

0,1200 g Substanz gaben 5,0 ccm N (13°, 759 mm).

$C_{15}H_{15}O_6N$: Ber. N 4,59
Gef. N 4,89.

Den Angaben Sörensens über die Substanz ist nichts hinzuzufügen.

e) Bromylphtalimid und Natriumacetylaceton.

14 g Bromylphtalimid setzten sich mit 18 g Natriumacetylaceton (= 2 Mol.) nach mehrtägigem Stehen bei Zimmertemperatur glatt um. Nach Zusammengeben der Komponenten wurde 1 Stunde geschüttelt. Der verbleibende Rückstand wurde abgesaugt, in Wasser gelöst, das Benzol vertrieben, filtriert und unter Eiskühlung vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Die bald erstarrende Masse, deren Rohgewicht 10 g betrug, wurde aus verdünntem Methylalkohol umkristallisiert und lieferte weiße glänzende Nadeln vom Schmp. 121—122°. Das Produkt zeigte eine schöne Eisenchloridfärbung, löste sich in Eisessig und konnte unverändert wieder gefällt werden. Es lag das gesuchte

Phtalimidoacetylaceton

vor. $C_6H_4(CO)_2 \cdot N \cdot CH(COCH_3)_2$

0,1718 g Substanz gaben 0,3992 g CO_2 und 0,0734 g H_2O
0,1843 g „ „ 0,4286 g CO_2 „ 0,0784 g H_2O
0,1656 g „ „ 8,8 ccm N (20°, 750 mm)
0,1805 g „ „ 9,4 ccm N (19°, 759 mm).

$C_{13}H_{11}O_4N$:	Ber.	C	63,67		H	4,49	N	5,71
	Gef.	C	63,40	63,43	H	4,80 4,76	N	6,01 5,95.

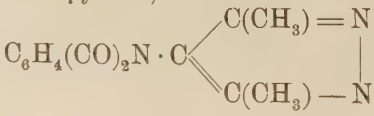
Molekulargewichtsbestimmung.

Eisessig 15,8 g K = 39 kryoskopisch.
0,2468 g Substanz gaben $\Delta_I = 0{,}250°$
0,3874 g „ „ $\Delta_{II} = 0{,}391°$.

$C_{13}H_{11}O_4N$: Ber. M = 245 Gef. M = 244, 245.

Phtalimidoacetylaceton und Phenylhydrazin.

In Eisessig entstand mit Phenylhydrazin das Phtalimidoacetylacetonpyrazol,



weiße, aus Alkohol leicht zu kristallisierende Nädelchen vom Schmp. 144—145°. Sie waren unlöslich in Natronlauge und zeigten keine Eisenchloridreaktion.

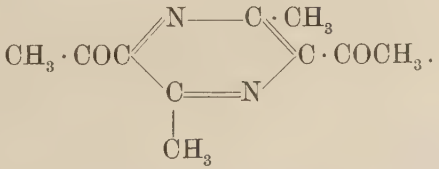
0,1106 g Substanz gaben 0,2906 g CO_2 und 0,0488 g H_2O
0,1467 g „ „ 17,1 ccm N (18°, 755 mm).

$C_{19}H_{15}O_2N_3$: Ber. C 71,92 H 4,73 N 13,25
Gef. C 71,66 H 4,94 N 13,22.

Spaltung mit konzentrierter Salzsäure.

Zwecks Gewinnung des salzsauren Aminoacetylacetons wurden 3 g Phtalimidoacetylaceton mit 50 ccm Salzsäure von 19% und etwas Alkohol auf dem Wasserbade unter Rückfluß erwärmt. Nach einigen Stunden war fast alles in Lösung gegangen. Die Lösung wurde abfiltriert, auf dem Wasserbade eingedunstet, der Rückstand mit Wasser verrieben und von ungelöst gebliebener Phtalsäure abfiltriert. Eine Probe des Filtrates reduzierte Fehlingsche Lösung sofort, reagierte ferner mit Kaliumcyanat und Kaliumsulfocyanat. Über die entsprechenden Produkte werden von anderer Seite Untersuchungen ausgeführt werden.

Bei der Oxydation der alkalisch gemachten Lösung des Aminoketons mit Quecksilberchlorid bildete sich ein mit Wasserdämpfen flüchtiger Stoff, der aus dem Destillat durch Quecksilberchlorid abgeschieden wurde. Es handelte sich um das erwartete Dimethyldiacetylpyrazin



0,3454 g Quecksilbersalz gaben 0,2146 g Quecksilberchlorid[1].

$C_{10}H_{12}O_2N_2 \cdot 2HgCl_2$: Ber. Hg 54,49
Gef. Hg 52,88.

[1] Nach Zersetzung der organischen Substanz mit Königswasser.

f) Bromylphtalimid und Natriumbenzoylaceton.

Die Umsetzung von 5 g Bromylphtalimid mit 8 g Natriumbenzoylaceton (= 2 Mol) erfolgte in absolutem Benzol glatt ohne wesentliche Erwärmung. Der gelbe Bodensatz wurde am anderen Tage abgesaugt und in Wasser gelöst. Beim Ansäuern unter Kühlung fiel ein bald erstarrendes Öl, das nach dem Umkristallisieren aus heißem Methylalkohol in weißen glänzenden Prismen vom Schmp. 116° erhalten wurde, die sehr schöne Eisenchloridfärbung gaben. Die Ausbeute war auch hier sehr gut (Rohprodukt 4 g). Außerdem wurden ca. 2 g Benzoylaceton aus dem Benzol zurückgewonnen. Es ergab sich, daß das gesuchte

Phtalimidobenzoylaceton

$C_6H_4(CO_2)N \cdot CH(COCH_3)(COC_6H_5)$

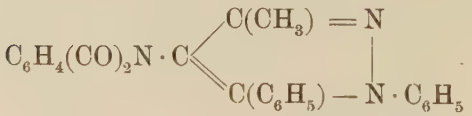
vorlag.

0,1678 g Substanz gaben 0,4332 g CO_2 und 0,0650 g H_2O
0,1768 g „ „ 7,6 ccm N (23°, 754 mm).

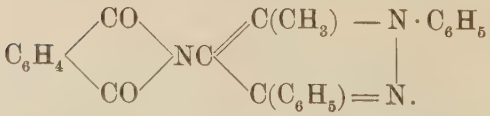
$C_{18}H_{13}O_4N$:	Ber.	C 70,36	H 4,23	N 4,56
	Gef.	C 70,41	H 4,33	N 4,78.

Mit Phenylhydrazin entstand in Eisessig das

Pyrazol



oder



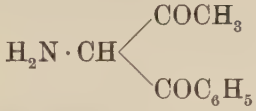
Es ließ sich aus Alkohol umkristallisieren, die farblosen Kristalle schmolzen bei 150—151°, lösten sich nicht in Natronlauge und zeigten keine Eisenchloridreaktion.

0,1128 g Substanz gaben 11,1 ccm N (18°, 750 mm)

$C_{24}H_{17}O_2N_3$: Ber. N 11,06
Gef. N 11,16

Spaltung des Phtalimidobenzoylacetons mit Salzsäure.

3 g Phtalimidobenzoylaceton wurden mit 50 ccm 30%iger Salzsäure auf dem Sandbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde abfiltriert und das Filtrat eingedunstet. Der Rückstand wurde mit Wasser verrieben und von der ungelösten Phtalsäure abfiltriert. Das Filtrat zeigte starkes Reduktionsvermögen, reagierte mit Kaliumsulfocyanat und Kaliumcyanat, gab auch mit Natronlauge sofortige weiße Abscheidung, jedenfalls von Dimethyldibenzoylhydropyrazin. Es war also in der Lösung wahrscheinlich Amino-benzoylaceton,



enthalten. Die beste Methode der Isolierung des Aminoderivates aufzufinden, kam für diese Untersuchungen nicht in Betracht, da die Versuche von anderer Seite fortgesetzt werden.

B. Umsetzungen mit Bromylsuccinimid.

a) Darstellung des Bromylsuccinimids[1].

Bromylsuccinimid wurde dargestellt durch Einträufeln von 32 g Brom (= 10 ccm) in eine eiskalt gehaltene Lösung von 20 g Succinimid in 100 ccm Wasser und 8 g Natriumhydroxyd. Das Produkt war schwerlöslich in Benzol und Äther, leicht in Aceton und Essigsäure, der Schmp. 172 bis 178°. Zur Umsetzung wurde zwar nicht umkristallisiertes, aber sehr sorgfältig getrocknetes Bromylsuccinimid verwandt.

[1] Vgl. Th. Seliwanow, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 425 (1893).

b) Bromylsuccinimid und Natriumacetessigester.

Der Umsatz im Mol.-Verhältnis 1:2 in Benzol bei Zimmertemperatur führte vorwiegend zu Diacetbernsteinsäureester, dessen Schmelzpunkt aber 84° nicht überstieg. Beim Ausziehen einer größeren Menge des von verschiedenen Operationen stammenden Esters hinterblieb ein sehr geringer Rest einer bei 137° schmelzenden Substanz, die sich durch sofortige Eisenchloridfärbung wohl als der gesuchte

Succinimidoacetessigester

dokumentierte, obwohl die Stickstoffbestimmung durch noch beigemengten Diacetbernsteinsäureester einen etwas zu niedrigen Wert ergab.

0,1056 g Substanz gaben 5,3 ccm N (18°, 758 mm).

$C_{10}H_{13}O_5N$: Ber. N 6,17
Gef. N 5,75.

Abänderungen der Versuchsbedingungen verbesserten das Resultat nicht. So wurde zum Beispiel versucht, das abgesaugte Natriumsalz durch trockenen Chlorwasserstoff in absolutem Äther unter Kühlung auf —15° zu zerlegen. Man erhielt jedoch nur ein gefärbtes Öl, das keine Neigung zum Festwerden zeigte.

c) Bromylsuccinimid und Natriummalonester.

Noch ungünstiger war das Ergebnis beim Versuch zur Darstellung des Succinimidomalonesters. Gleichviel wie man arbeitete, gelang es lediglich Äthantetrakarbonsäureester in fast theoretischer Ausbeute neben Succinimid zu erhalten.

d) Bromylsuccinimid und Natriumcyanessigester.

Die Komponenten setzen sich in absolutem Benzol bei Zimmertemperatur gut um. Wegen der Schwerlöslichkeit des Succinimids wurde wie beim Bromylphtalimid zunächst 1 Stunde lang geschüttelt. Bei Zugabe von Wasser lösten sich die festen Bestandteile. Die abgedunstete Benzolschicht hinterließ ein Öl, das beim längeren Verweilen im Vakuumexsikkator erstarrte. Abpressen auf Ton und Umkristallisieren aus Benzol lieferten sofort den

Succinimidocyanessigester,

$C_2H_4(CO)_2N \cdot CH(CN) \cdot COOC_2H_5$,

in weißen bei 110° schmelzenden Nadeln, welche keine Eisenchloridreaktion gaben. Die Ausbeute war 1 g reines Produkt bei Anwendung von 4 g Bromylsuccinimid.

0,1312 g Substanz gaben 0,2538 g CO_2 und 0,0548 g H_2O
0,1318 g „ „ 0,2524 g CO_2 „ 0,0554 g H_2O
0,1784 g „ „ 20,9 ccm N (23°, 756 mm).

$C_9H_{10}O_4N_2$:	Ber.	C 51,43		H 4,76		N 13,33
	Gef.	C 52,80	52,23	H 4,68	4,70	N 13,06.

Die angesäuerte wässrige Lösung lieferte geringe Mengen von bei 73° schmelzenden gelben Nadeln, welche nach wochenlangem Stehen aus der gefärbten wässrigen Lösung in Büscheln kristallisierten und auch bei der Umsetzung von Bromylphtalimid mit Cyanessigester erhalten worden sind (siehe A, c). Sie hatten eigentümlichen chinonartigen Geruch, enthielten kein Brom und lösten sich in den meisten Solventien unter teilweiser Zersetzung, gaben keine Eisenchloridfärbung, waren jedoch löslich in Alkali. Da die auf verschiedenem Wege erhaltenen Produkte keine Schmelzdepression zeigten, dürfte es sich um ein Einwirkungsprodukt unterbromiger Säure auf Cyanessigester handeln. Die Analyse wies auf eine Zusammensetzung

$C_{12}H_{16}O_8N$

hin.

0,1221 g Substanz gaben 0,2140 g CO_2 und 0,0625 g H_2O
0,1122 g „ „ 4,7 ccm N (15°, 760 mm).

$C_{12}H_{16}O_8N$: Ber. C 47,68 H 5,29 N 4,63
Gef. C 47,80 H 5,68 N 4,85.

e) Bromylsuccinimid und Natriumacetylaceton.

Die Umsetzung lieferte in Benzol bei Zimmertemperatur ohne Schwierigkeiten eine Salzmasse, die man absaugen und mit Wasser aufnehmen oder direkt mit Wasser ausschütteln konnte. Beim Ansäuern unter Eiskühlung fiel ein sofort kristallisierendes Produkt, das nach dem Umlösen aus Methylalkohol weiße, bei 151,5° schmelzende Prismen bildete. Die Ausbeute betrug 2 g reines Produkt aus 4 g Bromylsuccinimid. Es handelte sich um das gesuchte

Succinimidoacetylaceton

$C_2H_4(CO)_2N \cdot CH(COCH_3)_2$.

Die Verbindung löste sich in Alkali und gab eine schöne Eisenchloridreaktion.

0,1230 g Substanz gaben 0,2500 g CO_2 und 0,0612 g H_2O
0,1524 g „ „ 10,4 ccm N (23°, 744 mm).

$C_9H_{11}O_4N$: Ber. C 54,82 H 5,58 N 7,11
Gef. C 55,44 H 5,57 N 7,49.

Versuche zur Gewinnung eines Pyrazols mißlangen. Wohl aber konnte beim Erwärmen mit alkoholischer Semikarbazidacetatlösung eine in weißen, glänzenden Kristallen erscheinende Substanz erhalten werden, die als

Disemikarbazon des Aminoacetylacetons

$NH_2 \cdot CH[C \cdot (CH_3) = N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2]_2$

anzusprechen ist.

Die Substanz hatte den Schmelzpunkt 257—258°, war unlöslich in Natronlauge und gab keine Eisenchloridfärbung.

In der Mutterlauge der Umsetzung war Bernsteinsäure nachweisbar.

0,1071 g Substanz gaben 43,5 ccm N (19°, 757 mm)
0,0664 g „ „ 27,5 ccm N (21°, 757 mm).

$C_7H_{15}O_2N_7$: Ber. N 42,79
Gef. N 46,29[1] 46,72.

Die Abspaltung von Bernsteinsäure aus dem Succinimidokomplex findet ihr Analogon in der Elimination von Phtalsäure aus Phtalimidoverbindungen durch Phenylhydrazin[2]. Beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure lieferte das Succinimidoacetylaceton Aminoacetylaceton. Die Spaltung ging relativ leicht vonstatten.

In der benzolischen Reaktionsflüssigkeit fanden sich geringe Mengen einer weißen, nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 192° schmelzenden Substanz, die mit Eisenchlorid Violettfärbung gab. Es handelte sich um das s-Tetraacetyläthan $(CH_3CO)_2 \cdot CH \cdot CH(COCH_3)_2$, für welches der Schmp. 191—192° angegeben ist[3].

0,0756 g Substanz gaben 0,1656 g CO_2 und 0,0458 g H_2O.

$C_{16}H_{14}O_4$: Ber. C 60,61 H 7,07
Gef. C 60,22 H 6,79.

f) Bromylsuccinimid und Natriumbenzoylaceton.

Die Komponenten wurden in gleicher Weise wie beim Acetylaceton umgesetzt. Auch die Aufarbeitung bot nichts neues. Beim Fällen der wässrigen Lösung erhielt man hier ein helles, schwach gelbes Öl, das auch nach der Aufnahme

[1] Über zu hohen N-Gehalt bei der Elementaranalyse vgl. H. Meyer, Analyse und Konstitutionsbestimmung, S. 192; Guareschi und Grande, C. 1898, II, 61.

[2] Vgl. J. Scheiber, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **46**, 1103 (1913).

[3] Mulliken, Am Chem. Journ. **15**, 530 (1893); Zanetti, Gaz. chim. ital. **23**, II, 305 (1893).

mit Methylalkohol und vorsichtiger Fällung mit Wasser nicht erstarrte. Es wurde ausgeäthert und im Vakuumexsikkator aufbewahrt. Nach mehreren Wochen zeigten sich Kristallnester und nach kurzer Zeit war das Ganze erstarrt. Später gelang es auch, sofort Kristallisation zu erhalten[1]. Die Substanz kristallisierte in weißen, derben Kristallen vom Schmp. 140°. Eisenchloridfärbung und Lösung in Alkali trat erst allmählich ein.

Es handelte sich um

Succinimidobenzoylaceton

$C_2H_4(CO)_2N \cdot CH \cdot (COCH_3)(COC_6H_5)$.

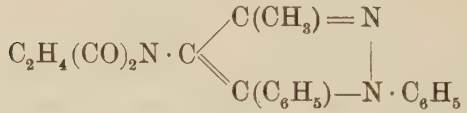
0,1182 g Substanz gaben 0,2820 g CO_2 und 0,0562 g H_2O
0,1944 g „ (Öl) „ 9,3 ccm N (21°, 742 mm)
0,1882 g „ (Öl) „ 9,5 ccm N (20°, 742 mm)
0,1730 g „ „ 8,8 ccm N (23°, 754 mm).

$C_{14}H_{13}O_4N$: Ber. C 64,86 H 5,02 N 5,41
Gef. C 65,07 H 5,32 N 5,29 5,49 5,66.

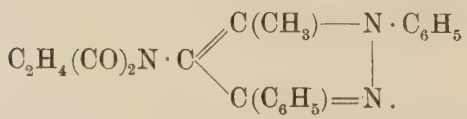
Beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure spaltete sich das Succiniminobenzoylaceton schwer.

Phenylhydrazin führt in Eisessig zum

Succinimidobenzoylacetonpyrazol,



oder



Das Reaktionsgemisch wurde nach 12 Stunden in Wasser eingetragen, das ausgefallene Produkt abgesaugt und aus

[1] Es handelte sich vielleicht um einen Desmotropiefall.

heißem Alkohol umkrisiallisiert. Es resultierten schöne, glasglänzende, etwas gelbrötliche Kristalle vom Schmp. 193°, die keine Eisenchloridfärbung zeigten und sich in Natronlauge nicht lösten.

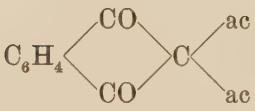
0,1475 g Substanz gaben 0,3897 g CO_2 und 0,0696 g H_2O
0,1594 g „ „ 17,8 ccm N (17°, 752 mm).

$C_{20}H_{17}O_2N_3$: Ber. C 72,51 H 5,13 N 12,66
Gef. C 72,06 H 5,28 N 12,75.

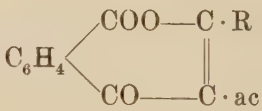
III. Einwirkung von Dichloriden zweibasischer anhydridbildender Karbonsäuren auf Verbindungen vom Typ des Natriumacetessigesters.

1. Theoretischer Teil.

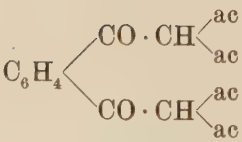
Bei der Umsetzung von Phtalylchlorid mit Verbindungen vom Typ des Natriumacetessigesters ist das Auftreten folgender 4 verschiedener Reaktionsprodukte festgestellt worden:



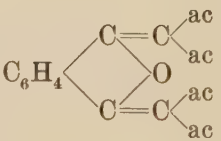
I.



II.



III.



IV.

Im einzelnen sind bei den nachfolgenden Kombinationen die angegebenen Produkte nachgewiesen:

Phtalylchlorid + Natrium-acetessigester:	I[1]	II[2]	III[3]	IV[4]
„ + Natrium-malonester:	I[5]	—	III[6]	IV[7]
„ + Natrium-cyanessigester:	I[8]	II[9]	III[10]	—
„ + Natrium-acetylaceton:	—	II[11]	—	—
„ + Natrium-benzoylaceton:	I[12]	II[13]	—	—
„ + Natrium-dibenzoylmethan:	I[14]	—	—	—

Die betreffenden Versuche sind zunächst mit dem gewöhnlichen symmetrischen Phtalylchlorid durchgeführt worden. Nach Auffindung des asymmetrischen Chlorids hat sich indes gezeigt, daß dieses sich vollkommen analog verhält[15].

Mit Chloriden anderer anhydridbildender Dikarbonsäuren sind bisher Versuche nur vereinzelt durchgeführt. Für Succinylchlorid liegen Angaben über Umsetzungen mit

---

[1] E. Fischer und H. Koch, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 651 (1883); C. Bülow, Ann. **236**, 184 (1886); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 1906 (1905); P. Volkmann, Inaug.-Diss. Leipzig 1888.

[2] J. Scheiber, Ann. **389**, 138 (1912).

[3] P. Volkmann, Inaug.-Diss. Leipzig 1888, S. 19—25.

[4] J. Scheiber, Ann. **389**, 144 (1912).

[5] J. Wislicenus, Sitzungsber. der Akademie der Wissenschaften, München 1884, 217; Ann. **242**, 23ff. (1887).

[6] J. Wislicenus, Ann. **242**, 28 (1887).

[7] J. Wislicenus, Ann. **242**, 27 (1887).

[8] A. Th. Muller, Ann. chim. phys. [7] **1**, 481 (1894).

[9] A. Th. Muller, Ann. chim. phys. [7] **1**, 488 (1894).

[10] A. Th. Muller, Ann. chim. phys. [7] **1**, 499 (1894).

[11] C. Bülow und M. Deseniss, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 4379 (1904); **39**, 2275 (1906).

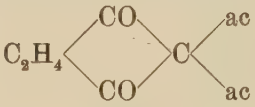
[12] C. Bülow und B. Koch, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 577 (1904).

[13] J. Scheiber, Ann. **389**, 138 (1912).

[14] J. Scheiber, Ann. **389**, 153 (1912).

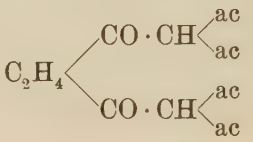
[15] Vgl. J. Scheiber, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **46**, 2366 (1913).

Malonester[1], Acetessigester[2] und Cyanessigester[3] vor. Es entstanden die Verbindungen



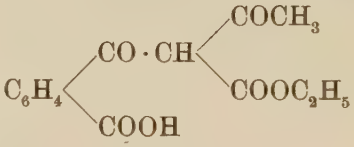
V

lediglich mit Malonester und Cyanessigester. Die Substanzen

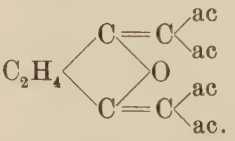


sind mit allen genannten Methylenverbindungen erhältlich.

Acetessigester lieferte eine Verbindung, welche durch teilweise Hydrolyse aus dem vorstehenden Typ V entstanden ist, nämlich



Analoga des Typs V sind nicht erhalten, ebensowenig Produkte der Formel

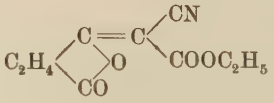


---

[1] J. Scheiber, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **42**, 1320 (1909).

[2] J. Scheiber, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **44**, 2422 (1911).

[3] A. Th. Muller, Compt. rend. **112**, 1139 (1891). A. Th. Muller nimmt die Formel



an.

Benzoylaceton ließ sich mit Succinylchlorid nicht kondensieren. Es scheint, als ob der bereits beim Acetessigester zu beobachtende lockernde Einfluß der Acyle hier zu stark wirke[1].

Außer Succinylchlorid ist auch Campherylchlorid untersucht, wenigstens hinsichtlich seines Verhaltens gegenüber Malonester[2]. Hierbei ist lediglich Campherylmalonester erhalten worden.

Es erschien aussichtsreich, weitere Umsetzungen der skizzierten Art auszuführen, da die Ergebnisse von einigem Wert hinsichtlich unserer Kenntnis von der Beeinflussung des Reaktionsverlaufs durch die Art der beteiligten negativen Gruppen (ac) sind.

Deshalb sind zunächst Versuche mit Campherylchlorid angestellt worden. In den untersuchten Fällen (Malonester, Acetessigester, Cyanessigester) sind folgende Ergebnisse erzielt worden: Ein anderes Produkt als der von H. Winzer gefundene Campherylmalonester war nicht zu erhalten. Mit Natriumacetessigester trat wohl Umsetzung ein; es war jedoch nicht möglich aus der Reaktionsmasse kristallisierende Verbindungen zu erhalten, sodaß die Versuche schließlich abgebrochen wurden. Mit Natriumcyanessigester gelang es ein positives Ergebnis zu erzielen, indem Campherylcyanessigester in zwei isomeren Formen nachgewiesen werden konnte. Campheryldicyanessigester war nicht mit Sicherheit zu erkennen.

Die Umsetzungen mit Campherylchlorid sind nicht nur wegen der sehr geringen Neigung der Reaktionsprodukte zur Kristallisation erschwert, sondern auch wegen der Un-

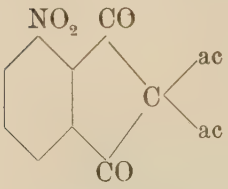
---

[1] K. Kloppe, Inaug.-Diss. Leipzig 1910, S. 59.

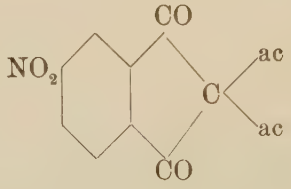
[2] Vgl. H. Winzer, Ann. Chem. **257**, 298 (1890).

möglichkeit von den Reaktionsprodukten kristallisierte Derivate zu erhalten.

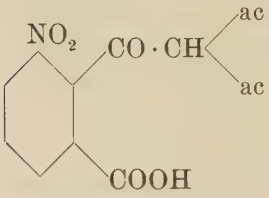
Noch ungünstiger verliefen Versuche mit den Chloriden der 3- und 4-Nitrophtalsäuren. Es trat zwar auch hier Umsetzung ein; die Reaktionsprodukte waren jedoch trotz aller Bemühungen nicht zu fassen. Ursache hiervon dürfte der lockernde Einfluß der Nitrogruppe auf die vielleicht primär entstehenden Komplexe



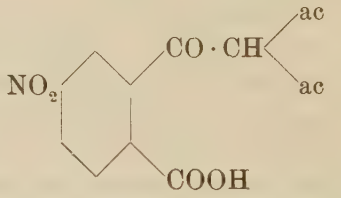
bezw.



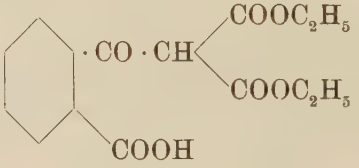
sein, was sofortige Aufspaltung zu



bezw.



veranlaßt, d. h. zu Komplexen, die sich außerordentlich leicht weiter hydrolysieren werden, wie durch die Untersuchung von Joh. Wislicenus über die Benzoylmalonester-o-karbonsäure



dargetan ist[1].

[1] Ann. Chem. **242**, 44 (1887).

Möglich ist freilich auch, daß nur eine —COCl-Gruppe in Reaktion tritt, was zum gleichen Ergebnis führen würde. Die Annahme, daß die Nitrophtalylchloride asymmetrische Struktur besäßen, würde ihre geringe Neigung zum Eingehen in den gewünschten Umsatz nicht erklären können, da das asymmetrische Phtalylchlorid sich hierbei gerade so verhält wie das symmetrische.

Es kann also zusammenfassend gesagt werden, daß die Umsetzungen der genannten Dichloride anhydridbildender Karbonsäuren denen des Phtalylchlorids wohl ähnlich sind, daß aber bekannte und unbekannte Einflüsse die primären Ergebnisse außerordentlich verschleiern.

Versuche mit anderen mono-substituierten Phtalylchloriden sind wegen der Schwerzugänglichkeit dieser Produkte unterblieben. Es dürfte zu vermuten sein, daß auch bei Anwendung solcher Chloride der Erfolg ausbliebe.

Was speziell das 4-Nitrophtalylchlorid angeht, das bisher noch nicht bekannt war, so wurde es außerdem in seinem Verhalten zu Benzol (+ Aluminiumchlorid) und Anilin studiert. Es erwies sich hierbei als durchaus reaktionsfähig und lieferte die erwarteten Verbindungen.

2. Experimenteller Teil.

A. d-Campherylchlorid und Natriumcyanessigester.

a) Darstellung des Chlorides[1].

100 g fein gepulverte Camphersäure wurden mit 210 g fein gepulvertem Phosphorpentachlorid (2 Mol) im Kolben zusammengeschüttelt. Es trat Erwärmung und Verflüssigung ein. Zur Abscheidung des Anhydrides stellte man einen Tag lang in Eis. Von ausgeschiedenem Anhydrid und nicht

[1] Vgl. Knothe, Inaug.-Diss. Leipzig 1912, S. 19.

umgesetztem Phosphorpentachlorid wurde abfiltriert, das Phosphoroxychlorid im Vakuum entfernt und wieder einen Tag in Eis gestellt. Dann wurde das Campherylchlorid nach Filtration bei 6 mm und 128° rektifiziert. Die Ausbeute betrug 100 g (theoretisch 118 g).

b) Umsetzung von Campherylchlorid und Natriumcyanessigester im Mol.-Verhältnis 1:2.

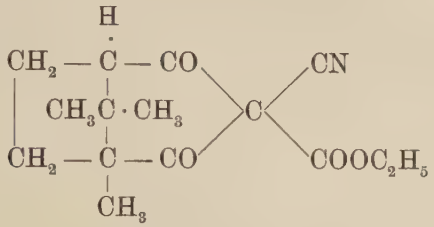
10 g Chlorid wurden in absolutem Äther mit der berechneten Menge Natriumcyanessigester (2 g Natrium, 10 g Cyanessigester) 1 Stunde stehen gelassen, wobei schwache Erwärmung eintrat, dann wurde noch mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und nach dem Erkalten mit der gleichen Menge Wasser ausgeschüttelt. Aus dem Äther schied sich ein gelbgefärbtes Öl ab, aus dem nach mehreren Tagen Kristalle kamen. Diese zeigten, abgesaugt, den Schmp. 100—115°, lösten sich in Alkohol, Äther, Benzol beim Erwärmen, in Eisessig und Chloroform bereits in der Kälte. Beim Umkristallisieren aus Chloroform-Ligroin und Äther erhielt man den Schmp. 120—121°. Nach Umkristallisieren aus Alkohol schmolz dieselbe Substanz bei 90—100°. Aus Eisessig erhielt man den Schmp. 130—131°, aus Ligroin Schmp. 172°.

Aus der wässrigen Lösung fiel nur wenig Öl, das jedenfalls Cyanessigester war.

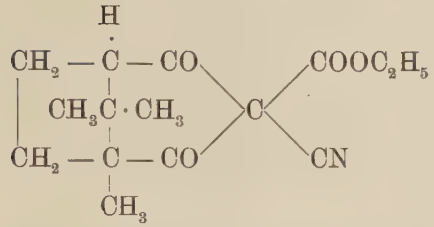
c) Umsetzung von Campherylchlorid mit Natriumcyanessigester im Mol.-Verhältnis 1:4.

10 g Chlorid wurden wie vorher in absolutem Äther mit 20 g Cyanessigester und 4 g Natrium umgesetzt. Die aus dem Öl abgeschiedenen Kristalle zeigten aus Benzol umkristallisiert den Schmp. 172°; beim Umkristallisieren derselben Kristalle aus Äther sank der Schmelzpunkt auf 162°.

Die Elementaranalyse ergab, daß es sich um zwei isomere Campherylcyanessigester

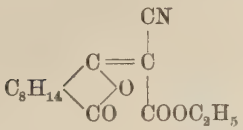


und

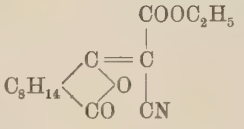


handelte[1], deren einer den Schmp. 122°, der andere den Schmp. 172° hatte. Dabei zeigte sich, daß der höher schmelzende sich langsam in den tiefer schmelzenden umwandelte, denn das bei 131° schmelzende Gemisch schmolz nach längerer Aufbewahrung bei 122°. Beide Ester waren unlöslich in Alkali und zeigten keine Eisenchloridfärbung.

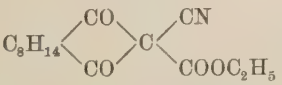
[1] Für Stereoisomerie gemäß



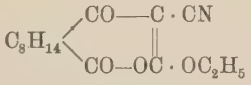
bezw.



liegt kein Anlaß vor. Eventuell könnte es sich indes auch um Strukturisomerie im Sinne der Formeln



und



handeln. Vgl. hierzu J. Scheiber, Ann. Chem. **389**, 138 (1912).

Substanz vom Schmelzpunkt 122°.

0,2187 g Substanz gaben 0,5206 g CO_2 und 0,1362 g H_2O
0,1746 g „ „ 8,0 ccm N (16,5°, 755 mm)
0,1402 g „ „ 7,6 ccm N (21°, 756 mm).

$C_{15}H_{19}O_4N$: Ber. C 64,98 H 6,86 N 5,45
Gef. C 64,92 H 6,95 N 5,29 6,11.

Molekulargewichtsbestimmung.

Chloroform: 29,96 g K = 39 ebullioskopisch
0,1044 g gaben $\Delta_I = 0{,}045°$ entspr. $M_I = 302$
0,1922 g „ $\Delta_{II} = 0{,}090°$ „ $M_{II} = 278$
0,2618 g „ $\Delta_{III} = 0{,}130°$ „ $M_{III} = 262$
0,3722 g „ $\Delta_{IV} = 0{,}185°$ „ $M_{IV} = 262$.

Ber. M = 277
Gef. M = 276.

Substanz vom Schmelzpunkt 172°.

0,2006 g Substanz gaben 0,4814 g CO_2 und 0,1214 g H_2O
0,1138 g „ „ 5,8 ccm N (16°, 750 mm).

$C_{15}H_{19}O_4N$: Ber. C 64,98 H 6,86 N 5,45
Gef. C 65,45 H 6,72 N 5,84.

Molekulargewichtsbestimmung.

Benzol: 17,58 g K = 50 kryoskopisch.
0,0920 g Substanz gaben $\Delta_I = 0{,}100°$ entspr. $M_I = 257$
0,2776 g „ „ $\Delta_{II} = 0{,}290°$ „ $M_{II} = 272$
0,4750 g „ „ $\Delta_{III} = 0{,}420°$ „ $M_{III} = 321$.

Ber. M = 277
Gef. M = 283.

Überführung des Campherylcyanessigesters in Derivate scheiterte, da die Umsetzungsprodukte nicht kristallisierten.

Das gefärbte Öl gab deutliche Eisenchloridfärbung und bestand jedenfalls aus einer Mischung von vorwiegend

Campherylcyanessigester mit geringen Mengen Dicyanessigester und vielleicht Cyanessigester, wie die Stickstoff- und die Molekulargewichtsbestimmung andeuten.

0,2194 g Substanz gaben 11,5 ccm N (18°, 756 mm).

C_8H_{14} < $CO \cdot CH \cdot (CN) \cdot COOC_2H_5$ / $CO \cdot CH \cdot (CN) \cdot COOC_2H_5$: Ber. N = 7,18
Gef. N = 5,99.

Molekulargewichtsbestimmung.

Benzol = 13,30 g K = 50 kryoskopisch
0,1550 g Substanz gaben $\Delta_I = 0{,}233°$ entspr. $M_I = 253$
0,3636 g „ „ $\Delta_{II} = 0{,}513°$ „ $M_{II} = 272$.
Ber. M = 277 für Monoverbindung.

B. Umsetzungen von 3-Nitrophtalylchlorid mit Natriumsalzen vom Typ des Acetessigesters.

a) Darstellung des Chlorides[1].

20 g fein gepulverte und getrocknete 3-Nitrophtalsäure wurden mit 45 g fein gepulvertem Phosphorpentachlorid im Kolben (mit aufgeschliffenem Kühler) gut vermischt und 2—3 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das gebildete Phosphoroxychlorid wurde im Vakuum abdestilliert und der kristallinische Rückstand durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff gereinigt. Eine Extraktion der Masse im Soxlethapparat mit Tetrachlorkohlenstoff hatte ebenfalls gute Resultate. Der Schmelzpunkt des schwach rötlich gefärbten Chlorides war 76°, der eines rein weißen Präparates 83°, die Ausbeute betrug 75 % der Theorie.

[1] Victor John Chambers, Centr. 1903 (2), 431; Am. Chem. Journ. **25**, 601 (1901).

b) Umsetzung von 3-Nitrophtalylchlorid mit Natriumacetessigester.

11 g Chlorid wurden im Mol.-Verhältnis 1:1, 1:2 und 1:3 in absolutem Äther oder Benzol mit der berechneten Menge Natriumacetessigester umgesetzt, die Mischung einige Zeit bei Zimmertemperatur stehen gelassen und noch zwei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wurde wie üblich mit Wasser ausgeschüttelt. Aus dem Äther erhielt man ein dunkelgefärbtes Öl, das allen Reinigungsversuchen wie Schütteln mit Wasser, verdünnter Soda, Trocknen, Stehenlassen im Vakuum, Behandlung mit Wasserdampf widerstand. Der Versuch, ein Phenylhydrazon daraus herzustellen, mißlang. Aus der wässrigen Lösung fiel beim Ansäuern nichts aus. Beim Ausäthern erhielt man Acetessigester.

Bei anderen Versuchen wurden z. B. 11 g Chlorid in Benzol gelöst und unter lebhaftem Turbinieren und Eiskühlung in den in Benzol suspendierten Natriumacetessigester, unter Innehaltung eines Mol.-Verhältnisses 1:1 und 1:2, eingetragen. Nach Abdunsten des mit Wasser ausgeschüttelten Benzols hinterblieb abermals ein gelbes Öl, in dem sich eine geringe Menge Kristalle vom Schmp. 130° vorfanden. Außerdem blieb von Wasser und Benzol ein Teil ungelöst, der allen Lösungsversuchen widerstand und sich mit Eisessig beim Erwärmen zersetzte. Es war wahrscheinlich ein Natriumsalz.

In allen Fällen machte sich noch unzersetztes Chlorid durch den stechenden Geruch bemerkbar.

c) 3-Nitrophtalylchlorid mit Natriumcyanessigester.

Bei der Umsetzung der Komponenten im Mol.-Verhältnis 1:1 erhielt man in absolutem Äther und unter einstündigem Erhitzen 3-Nitrophtalsäure (Schmelzpunkt des Rohproduktes 200°, löste sich glatt in Soda).

Beim Arbeiten bei Zimmertemperatur und mit Benzol als Verdünnungsmittel im Mol.-Verhältnis 1 : 2 fand sich 3-Nitrophtalsäureanhydrid, Schmp. 164—165°, vor. Eine geringe Fällung aus der wässrigen Lösung blieb ölig.

Ein Versuch, den Ester aus dem Natriumsalz durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in die gekühlte ätherische Suspension zu erhalten, führte ebenfalls zu keinem Ziele. Man erhielt auch hier die Säure, nur in größerer Reinheit. Auch machte sich Chloridgeruch bemerkbar.

d) 3-Nitrophtalylchlorid und Natriummalonester.

2,5 g Chlorid wurden mit der berechneten Menge Natriummalonester in Äther drei Tage lang erhitzt. Man erhielt neben Malonester das Anhydrid vom Schmp. 163°. Geruch nach Chlorid trat hier nicht auf.

C. Umsetzungen von 4-Nitrophtalylchlorid mit Natriumacetessigester und Natriumcyanessigester.

a) Darstellung des Chlorides.

50 g 4-Nitrophtalsäure wurden fein zerrieben, gut getrocknet und mit etwas mehr als 150 g Phosphorpentachlorid (= 3 Mol)[1] im Kolben zusammengeschüttelt. Nach kurzer Zeit trat Aufschäumen und Erwärmung ein. Es wurde noch mehrere Stunden im Ölbade zum lebhaften Sieden des Phosphoroxychlorids erhitzt, bis alles Phosphorpentachlorid, abgesehen von einem geringen Rest, verschwunden war. Dann wurde filtriert, das Phosphoroxychlorid in gutem Vakuum entfernt und das Chlorid bei 183—185° und 14 mm[2] fraktioniert. Die Farbe war schwach gelb.

[1] Bei Anwendung von 2 Mol erhält man ein durch Anhydrid stark verunreinigtes Chlorid.

[2] Gutes Vakuum nötig, da sonst Zersetzung unter Rotfärbung erfolgt.

Eine Chlorbestimmung in salpetersäurehaltigem Alkohol mit einem Überschuß von wässriger Silbernitratlösung ergab die richtigen Werte. Die Ausbeute war 80—90 % der Theorie.

0,8048 g Substanz gaben 0,8899 g AgCl.

$C_8H_3O_4NCl_2$: Ber. Cl 28,63
Gef. Cl 27,33.

b) Umsetzung von 4-Nitrophtalylchlorid mit Natriumacetessigester.

16 g Chlorid wurden mit der berechneten Menge Natriumacetessigester (2 Mol) in Benzol mehrere Tage bei Zimmertemperatur stehengelassen. Beim Aufarbeiten erhielt man aus dem Benzol ein nicht allzu zähes, dunkles bis schwarzes Öl, das nach monatelangem Stehen im Exsikkator und an der Luft nicht fest wurde, auch keine Kristalle abschied. Die wässrige Lösung reagierte sauer. Beim Eindunsten an der Luft resultierten harzige Massen.

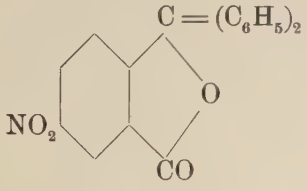
16 g Chlorid wurden unter Eiskühlung in das in Benzol suspendierte Natriumsalz des Acetessigesters eingetragen. Dann wurde sofort mit Wasser ausgeschüttelt und nach Filtration und Trocknen das Benzol im Vakuum abdestilliert. Das so erhaltene rote Öl wurde ebenfalls nicht fest.

c) 4-Nitrophtalylchlord mit Natriumcyanessigester.

Bei der Umsetzung der Komponenten im Mol.-Verhältnis 1 : 2 unter Anwendung von absolutem Äther oder Benzol als Verdünnungsmittel erhielt man wohl kleine Mengen von Kristallen neben reichlichen Mengen Öl, jedoch zersetzten sich die Kristalle beim Umkristallisieren rasch, sodaß an eine Untersuchung nicht zu denken war.

d) Kondensation von 4-Nitrophtalylchlorid mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid.

10 g 4-Nitrophtalylchlorid wurden in 100 ccm absolutem Benzol gelöst und 11 g fein zerriebenes Aluminiumchlorid hinzugefügt. Sofort trat Dunkelfärbung unter Erwärmung ein, die jedoch nicht zum Sieden des Benzols führte. Dann wurde nach dreistündigem Stehenlassen noch $1^1/_2$ Stunde zum Sieden erhitzt. Die erkaltete Lösung wurde mit Eisstücken zersetzt, 30 ccm starke Salzsäure zugegeben und nach längerem Durchschütteln von verkohlten und verschmierten Abscheidungen dekantiert. Die Benzollösung wurde im Scheidetrichter getrennt, einmal mit Wasser ausgeschütttelt, getrocknet und eingedunstet. Es schied sich ein Öl ab, das zu Kristallen erstarrte. Diese waren schwerlöslich in Alkohol, lösten sich jedoch gut in siedendem Eisessig und kristallisierten in derben, schwach gelb gefärbten Prismen wieder aus. Der Schmelzpunkt war 177°. Es handelte sich um Diphenyl-4-nitrophtalid



0,1424 g Substanz gaben 0,3834 g CO_2 und 0,0528 g H_2O
0,1640 g „ „ 6,5 cm N (19°, 750 mm).

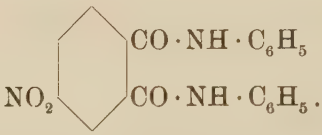
$C_{20}H_{13}O_4N$: Ber. C 72,51 H 3,93 N 4,23
Gef. C 73,43 H 4,12 N 4,47.

e) 4-Nitrophtalylchlorid und Anilin.

4-Nitrophtalylchlorid und Anilin im Mol.-Verhältnis 1:4 setzten sich in Äther sofort um. Nach längerem Stehenlassen wurde die abgeschiedene Kristallmasse abgesaugt, und zur Entfernung von salzsaurem Anilin mit Wasser, dem

etwas Salzsäure zugesetzt war, gewaschen. Es blieb ein weißer Rückstand, der aus Alkohol umkristallisiert wurde. Das Produkt kristallisierte in asbestartigen weißen Nadeln, die bei 212—213° schmolzen. Die abgesaugte ätherische Lösung gab beim Eindunsten noch eine kleine Menge desselben Stoffes. Die Ausbeute war gut.

Es handelte sich um das 4-Nitrophtalyldianilid



0,1512 g Substanz gaben 0,3702 g CO_2 und 0,0586 g H_2O
0,2076 g „ „ 21,5 ccm N (22°, 756 mm).

$C_{20}H_{15}O_4N_3$: Ber. C 66,48 H 4,15 N 11,63
Gef. C 66,77 H 4,38 N 11,61.

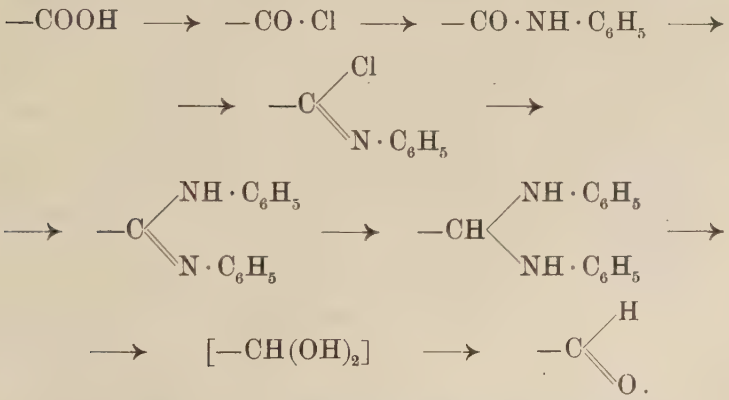
Das Chlorid setzte sich auch sofort mit Phenylhydrazin unter Bildung von anscheinend zwei Substanzen um. Die Reaktion ist aber nicht näher untersucht.

IV. Anhang.

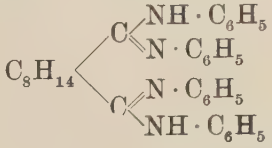
Versuche zur Darstellung des Dialdehyds der d-Camphersäure.

1. Allgemeines.

Die Reduktion einer Karbonsäure zu ihrem Aldehyd nach Merling[1] vollzieht sich nach folgendem Schema:

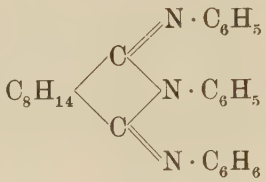


Es schien nicht ausgeschlossen, daß sich der bisher unbekannte Dialdehyd der d-Camphersäure würde auf diesem Wege erhalten lassen. Die Untersuchung hat jedoch gezeigt, daß sich die erforderliche Verbindung



[1] G. Merling, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **41**, 2064 (1908).

durch Chlorierung von Campheryldianilid oder Campheranil und Umsetzung des entstehenden Produktes mit Anilin nicht darstellen läßt. Man erhielt lediglich gelegentlich geringe Mengen Campheryldianilid, eine Verbindung



und höchstwahrscheinlich noch Phosphorchloridanilinverbindungen. Eine Isolation des bei der Chlorierung von Campheryldianilid entstehenden Amid- oder Imidchlorides gelang nicht.

Ebensowenig konnte man zu der gesuchten Verbindung durch Chlorierung von Campheranil gelangen, weil dieses der Chlorierung zu starken Widerstand entgegensetzte. Zum Vergleich wurden Phtalanil und Phtalimid herangezogen. Phtalanil verhielt sich genau so passiv wie Campheranil, chloriertes Phtalimid lieferte bei der Umsetzung mit Anilin Phtalanil.

2. Experimentelles.

A. Chlorierung von Champheryldianilid und Umsetzung der entstehenden Verbindung mit Anilin.

a) Darstellung von Campheryldianilid[1].

Wenn zu einer ätherischen Lösung des d-Campheryl-chlorids etwas mehr als die berechnete Menge (4 Mol) von in wenig Äther aufgelöstem Anilin vorsichtig unter Kühlung zugegeben wurde, so entstand ein Kristallbrei, woraus Wasser

[1] Ossian Aschian, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28, 531 (1895). Es empfiehlt sich, das Dianilid nicht aus Eisessig, sondern aus Methylalkohol umzukristallisieren.

das Anilinchlorhydrat auflöste; aus der ätherischen Lösung kristallisierte das schwerlösliche d-Campheryldianilid fast vollständig aus. Es kristallisierte aus Eisessig oder Methylalkohol in asbestähnlichen, bei 226° schmelzenden Nadeln.

b) Chlorierung von Campheryldianilid.

Zu 10 g in Benzol suspendiertem, sorgfältig getrocknetem Campheryldianilid wurden 12 g fein zerriebenes Phosphorpentachlorid (= 2 Mol) zugegeben und über Nacht stehen gelassen. Man erhielt eine klare Lösung, die einen kleinen Rest unzersetztes Phosphorpentachlorid enthielt, der abfiltriert wurde. Beim Eintragen in Ligroin und Stehenlassen in Eiswasser schied sich ein Öl ab, das trotz verschiedener Umfällungen nicht in festem Zustande zu erhalten war, bei längerem Stehenlassen in verschlossenem Kolben jedoch Camphersäure auskristallisieren ließ. Es wurde deshalb sofort in Benzol-Ligroin bei 0° mit Anilin versetzt, bis die Mischung darnach roch. Man erhielt sogleich einen weißen Niederschlag. Nach Entfernung des Anilinchlorhydrates erhielt man fast 10 g unverändertes Campheryldianilid, das aus Methylalkohol umkristallisiert mit einem Vergleichspräparat ohne Depression schmolz.

c) Darstellung von N-Phenylcamphersäureimid-di-anil.

Erhitzte man das bei der Chlorierung von Campheryldianilid erhaltene Öl ohne Verdünnungsmittel sofort mit 25 g Anilin eine Stunde im Ölbad auf 180—190°, so erhielt man ein dunkles mit Kristallen durchsetztes Öl. Das überschüssige Anilin wurde mit verdünnter Essigsäure entfernt, das dickflüssige Öl in Alkohol gelöst und mit verdünnter Essigsäure gefällt. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol erhielt man kleine, regelmäßige, weiße Nadeln vom Schmp. 140°. In der Mutterlauge fand sich Camphersäure.

0,1447 g Substanz gaben 0,4386 g CO_2 und 0,0948 g H_2O
0,1528 g „ „ 13,7 ccm N (20°, 750 mm).

$C_{28}H_{29}N_3$: Ber. C 82,64 H 7,09 N 10,27
Gef. C 82,67 H 7,28 N 9,89.

Beim Erhitzen von Campheryldianilid und Phosphorpentachlorid in Toluol erhielt man eine Phosphorchloridanilinverbindung[1] (Phosphor nachgewiesen mit Molybdänlösung nach Zerstören der organischen Substanz mit Salpetersäure), vielleicht auch Chlorcampherylverbindungen, da Phosphorpentachlorid bei Temperaturen über 100° das α-H-Atom des Camphersäurerestes durch Chlor substituiert.

B. Verhalten von Campheranil zu Phosphorpentachlorid.

a) Darstellung von Campheranil.

Die übliche Darstellung[2] von Campheranil besteht in achtstündigem Erhitzen von 10 g d-Camphersäure, 15 g Anilin und 2 g Chlorzink im Bombenrohr auf 190°. Es zeigte sich jedoch, daß, wenn man 10 g Champhersäure mit 30 g Anilin und 10 g Chlorzink im offenen, mit Kühlrohr versehenen Kolben mehrere Stunden auf 180—190° erhitzte, das Resultat das gleiche, die Ausbeute sogar etwas besser war. Erhalten wurden 10 g reines Produkt vom Schmp. 118°.

b) Campheranil und Phosphorpentachlorid.

7 g Campheranil wurden mit 12 g Phosphorpentachlorid in Toluol einen Tag unter Rückfluß erhitzt. Toluol und Phosphoroxychlorid wurden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde längere Zeit mit 30 g Anilin erhitzt. Nach Entfernung des überschüssigen Anilins mit Salzsäure wurde

[1] Vgl. J. Elliot Gilpin, C. 97, II, 37.

[2] Laurent und Gerhard, Ann. Chem. **68**, 35 (1851); K. Auwers, Ann. Chem. **309**, 344 (1899).

mit Ligroin unter Zusatz von Tierkohle extrahiert. Man erhielt unverändertes Campheranil, das mit einem Vergleichspräparat keine Depression zeigte.

c) Phtalanil und Phosphorpentachlorid.

2 g Phtalanil wurden mit 4 Mol Phosphorpentachlorid in Benzol einen Tag lang erhitzt. Man erhielt nach Verdünnen mit Ligroin kleine Nadeln vom Schmp. 204—205°, die mit Phtalanil ohne Depression schmolzen.

d) Phtalimid, Phosphorpentachlorid und Anilin.

10 g Phtalimid wurden mit 2 Mol Phosphorpentachlorid in Benzol einen Tag auf dem Wasserbade erhitzt. Aus der klaren Lösung wurden im Vakuum Benzol und Phosphoroxychlorid abdestilliert. Das erhaltene Rohprodukt schmolz bei 115—120°. Es wurde in Benzol gelöst, unter Kühlung Anilin im Überschuß zugesetzt und noch 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Entfernung des Anilins mit Salzsäure wurde der Rückstand mit Äther verrieben und auf Ton abgepreßt. Man erhielt eine harte rote Masse von 37 g Gewicht, die sich in Alkohol und Eisessig löste. Sie hatte den Schmp. 206° und gab mit Phtalanil keine Depression.

Zusammenfassung.

Die vorliegende Arbeit hat folgendes ergeben:

1. o-Cyanbenzoylchlorid setzt sich mit Natriumverbindungen vom Typ des Natriumacetessigesters um.

2. Die o-cyanbenzoylierten Diacylmethane, deren eines Acyl Acetyl ist, spalten dieses leicht ab und wandeln sich dann unter Wanderung von Wasserstoff an den Nitrilstickstoff in Hydrindene um. Die zwischen der Nitril- und der Carboxylgruppe der o-Cyanbenzoesäure herrschende Valenzbeziehung läßt sich demnach auch in deren Derivaten nachweisen.

3. Setzt man Halogenylsäureimide mit den Natriumverbindungen von Diacylmethanen um, so wird

a) in normaler Reaktion ein Säureimidodiacylmethan

$$R^{II}(CO)_2NCH\begin{matrix}ac\\ac\end{matrix}$$

gebildet oder

b) unter Herausnahme von Natrium aus zwei Molekülen der Natriumverbindung ein kondensiertes System

$$(ac)_2CH \cdot CH(ac)_2$$

erzeugt.

4. Aus den normalen Reaktionsprodukten gemäß 3a läßt sich der Säurerest abspalten; hierdurch ist ein neuer Weg der Darstellung von Aminoderivaten der betreffenden Diacylmethane eröffnet.

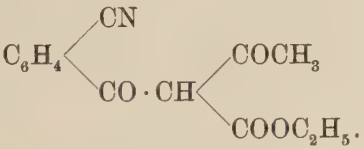
5. Campherylchlorid liefert mit Natriumcyanessigester Campherylcyanessigester, der in zwei Formen auftritt.

6. Die Reaktionsfähigkeit des Phtalylchlorids gegenüber Verbindungen wie Natriumacetessigester wird durch Einführung einer Nitrogruppe fast völlig aufgehoben. Dabei ist es gleichgiltig, ob diese Nitrogruppe in o- oder m-Stellung sitzt.

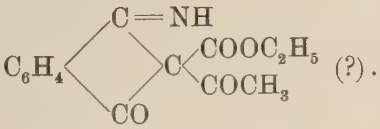
7. Die Darstellung des Dialdehyds der d-Camphersäure nach dem Schema von G. Merling scheitert an der Unmöglichkeit, das erforderliche Di-Diphenylamidinderivat zu erhalten. Versuche mit Phtalsäurederivaten bestätigten dies. (Geringe Neigung zur Entstehung eines solchen Stoffes).

8. Im Verlaufe der Untersuchungen wurden folgende Verbindungen neu dargestellt:

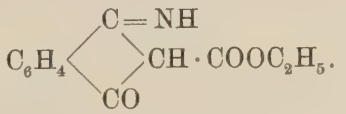
1. o-Cyanbenzoylacetessigester, Schmp. 65°:



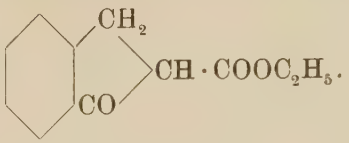
2. Imidophtalylacetessigester (?), Schmp. 129°:



3. α-Imido-γ-keto-β-hydrinden-karbonsäureester, Schmp. 242°:

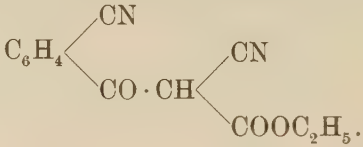


4. α-Keto-β-hydrindenkarbonsäureester, Schmp. 144—145°:

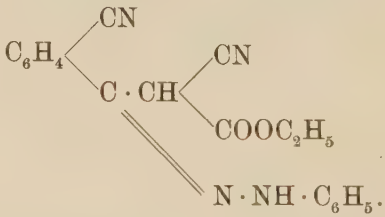


5. o-Cyanbenzoylmalonester, Öl roh:

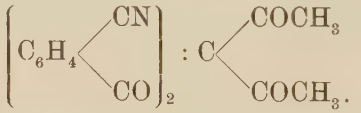
6. o-Cyanbenzoylcyanessigester, Schmp. 115°:



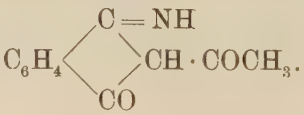
7. Phenylhydrazon des vorigen, Schmp. 198°:



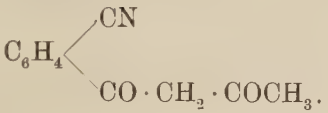
8. Di-o-cyanbenzoylacetylaceton, Schmp. 139°:



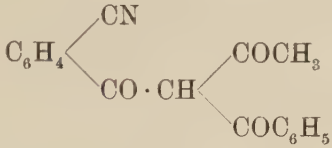
9. α-Imido-γ-keto-β-acetylhydrinden, Schmp. 247/48°:



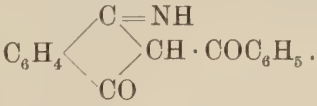
10. o-Cyanbenzoylaceton, Schmp. 85°:



11. o-Cyanbenzoylbenzoylaceton, Schmp. 145°:



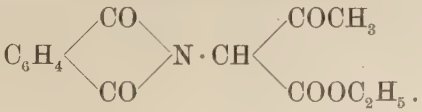
12. α-Imino-γ-keto-β-benzoylhydrinden, Schmp. 237°:



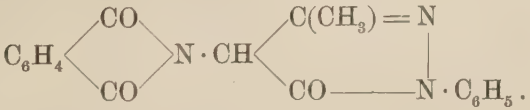
13. Anhydrid der o-Cyanbenzoesäure, Schmp. 182°:

$$(C_6H_4(CN)CO)_2O.$$

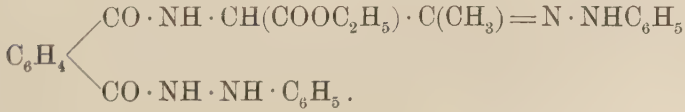
14. α-Phtalimidoacetessigester, Schmp. 94°:



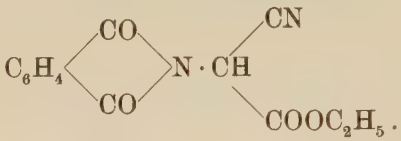
15. Pyrazolon des vorigen, Schmp. 270°:



16. rotes Nebenprodukt dazu, Schmp. > 250°:

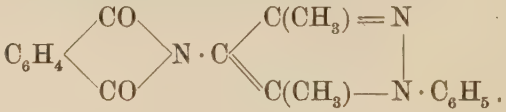


17. Phtalimidocyanessigester (?), Schmp. 118°:



18. Phtalimidoacetylaceton, Schmp. 122°:

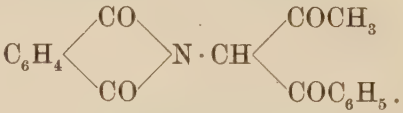
19. Pyrazol des vorigen, Schmp. 145°:



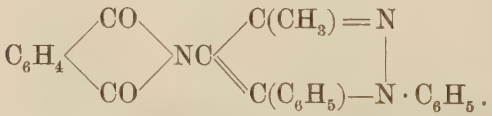
20. Aminoacetylaceton, als Chlorhydrat in Lösung:

$$CH_3CO \cdot CH(NH_2)CO \cdot CH_3 .$$

21. Phtalimidobenzoylaceton, Schmp. 116°:



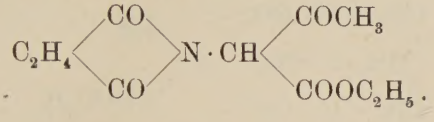
22. Pyrazol des vorigen, Schmp. 151°:



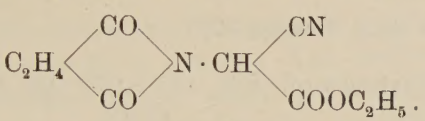
23. Aminobenzoylaceton, als Chlorhydrat in Lösung erhalten:

$$CH_3CO \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot C_6H_5 .$$

24. Succinimidoacetessigester, Schmp. 137°,



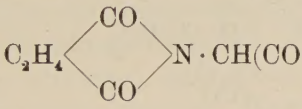
25. Succinimidocyanessigester, Schmp. 110°,



26. Substanz der Zusammensetzung, Schmp. 73°,

$$C_{12}H_{16}O_8N.$$

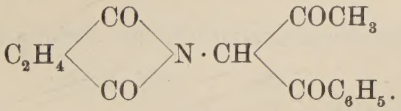
27. Succinimidoacetylaceton, Schmp. 151,5°,



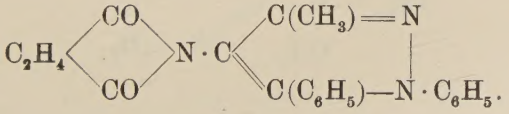
28. Disemikarbazon des Aminoacetylacetons, Schmp. 258°,

$$NH_2 \cdot CH[C \cdot (CH_3) = N \cdot NHCO \cdot NH_2]_2 .$$

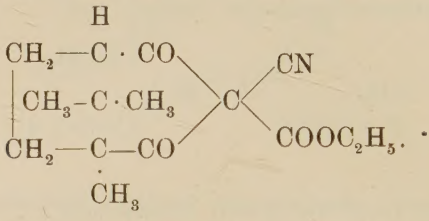
29. Succiniminobenzoylaceton, Schmp. 140°,



30. Pyrazol des vorigen, Schmp. 193°,

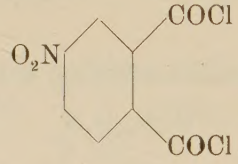


31. Campherylcyanessigester, Schmp. 122°:

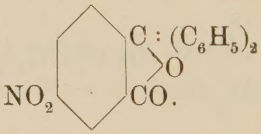


32. Isomeres dazu, Schmp. 172°.

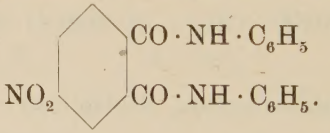
33. 4-Nitrophtalylchlorid, Sdp. 183—185° bei 14 mm:



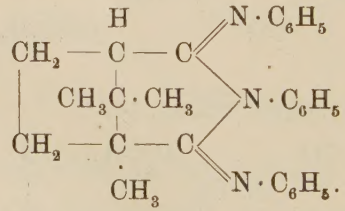
34. Diphenyl-4-nitrophtalid, Schmp. 177°:



35. 4-Nitrophtalyldianilid, Schmp. 212—213°:



36. N-Phenylcamphersäureimid-di-anil, Schmp. 140°:



Vita.

Ich, Friedrich Haun, evangelischer Konfession, wurde am 25. Februar 1889 in Zwickau (Kgr. Sachsen) als Sohn des Rechtsanwalts Arthur Haun geboren. Nach vierjährigem Elementarunterricht besuchte ich 1900—1909 das dortige Gymnasium, das ich Ostern 1909 mit dem Reifezeugnis verließ. Sommer-Semester 1909 studierte ich in Greifswald, vom Winter-Semester 1909/10 ab in Leipzig. Am 5. November 1912 bestand ich hier das Verbandsexamen, am 11. Juli 1914 die Vorprüfung für Nahrungsmittelchemiker.

Ich besuchte die Vorlesungen und Praktika der Herren: Auwers, Beckmann, Drucker, Fischer, Ley, Ostwald, Paal, Pfeffer, Reddelien, Rinne, Schaum, Scheiber, Sieverts, Stobbe, Waentig, Wiener.